

UC-NRLF



\$B 620 134



M. NIERENSTEIN



THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

PRESENTED BY
PROF. CHARLES A. KOFOID AND
MRS. PRUDENCE W. KOFOID

GRUNDZÜGE
DER
GESCHICHTE DER CHEMIE

EX LIBRIS,

M. NIERENSTEIN.

GRUNDZÜGE DER GESCHICHTE DER CHEMIE

RICHTLINIEN EINER ENTWICKLUNGSGESCHICHTE
DER ALLGEMEINEN ANSICHTEN IN DER CHEMIE

VON

PROF. DR. W. ^{Walter G.}HERZ
" "

IN BRESLAU

EX LIBRIS,
M. NIERENSTEIN.



STUTTGART
VERLAG VON FERDINAND ENKE
1916

Das Übersetzungsrecht für alle Sprachen vorbehalten
Copyright 1916 by Ferdinand Enke, Publisher Stuttgart
(Gesetzliche Formel für den Urheberrechtsschutz in
den Vereinigten Staaten von Nordamerika)

Druck der Hoffmannschen Buchdruckerei Felix Kraus, Stuttgart

Vorwort.

Die nachfolgenden Blätter machen nicht den Anspruch darauf, eine vollständige Geschichte der Chemie zu sein; es sollte vielmehr nur der Versuch unternommen werden, die Entwicklung der heute in der Chemie geltenden allgemeinen Erfahrungen und Vorstellungen zu geben. Dabei leitete mich für die älteren Epochen der Gedanke, dass man die Geschichte einer Wissenschaft nur auf dem Boden der Kulturgeschichte im Wechsel der Zeiten verstehen kann. Bei der Schilderung des neunzehnten Jahrhunderts war mir massgebend, nicht alle Strebungen und einzelne Bildungsphasen wiederzugeben, sondern nur diejenigen wesentlichen Ergebnisse hervorzuheben, welche unmittelbar den Fortschritt unserer Kenntnisse bewirkt haben. Für die letzten Jahre gilt der Satz, dass sie uns persönlich so nahe stehen, dass ihre bestimmte historische Wertung nicht möglich ist.

Wem besonders für die letzten Perioden der Entwicklung die angeführten Ergebnisse zu kurz oder oberflächlich erscheinen, den bitte ich zu bedenken, dass es nicht meine Absicht war, ein ausführliches Lehrbuch zu schreiben, und dass wer mit Erfolg Geschichte einer Wissenschaft treiben will, ihren gegenwärtigen Stand wenigstens in grossen Zügen kennen muss.

Durch kurze Bemerkungen habe ich auch an verschiedenen Stellen versucht, das mir wertvolle biographische Moment in der Geschichte zu betonen. Es ist verständlich, dass sich meine Angaben in dieser Hinsicht nur auf unsere Toten beziehen.

Bei der Ausarbeitung dieses Manuskriptes habe ich natürlich die bekannten Lehrbücher der Geschichte der Chemie vielfach benutzt. Da seit vielen Jahren die Lektüre historisch-chemischer Werke meine besondere Liebhaberei ist, habe ich ihnen vielleicht mehr entlehnt, als mir selber klar zum Bewusstsein gekommen ist.

Breslau, im Frühjahr 1916.

W. Herz.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	1
II. Die chemischen Kenntnisse im Altertum . .	6
III. Das Zeitalter der Alchemie	13
IV. Das Zeitalter der Iatrochemie	21
V. Die moderne Chemie	32
A. Epoche der qualitativen Forschung . .	33
B. Epoche der quantitativen Forschung . .	46
C. Entwicklung der physikalischen Chemie .	103
VI. Schlusswort	136
Namen- und Stichwortverzeichnis	138

I. Einleitung.

Wer eine Wissenschaft nur in der Form kennt, wie sie ihm durch den zufälligen Stand seiner Zeit gerade dargeboten wird, der wird den tiefsten Kern ihres Wesens nie voll erfassen. Denn die Kenntnisse und Lehrmeinungen der Gegenwart sind ja nicht plötzlich fertig entstanden, sondern in der fortlaufenden Entwicklung stellt das Heute nichts als einen Punkt auf der Kurve vor, nicht einen Haltepunkt, nicht einen Punkt von besonderer Bedeutung, sondern nur die Verbindung von gestern zu morgen. Es gibt kein Halten und kein Stillestehen, und so wie sich heut unsere schnell lebige Zeit daran gewöhnt hat, auf die Vergangenheit mit einer gewissen mitleidigen Verachtung herabzublicken in dem Bewusstsein, um wie viel klüger und kultivierter wir jetzt sind, so können wir gewiss sein, dass eine nicht ferne Zukunft unsere Gegenwart mit derselben Geringschätzung behandeln wird. Und doch ist diese Auffassung ganz falsch! Sicherlich sind unsere Kenntnisse grösser als die der Vergangenheit, aber immer müssen wir der Tatsache bewusst sein, dass wenn auch der gegenwärtige Zustand ein Erfolg unserer Arbeit ist, er sich in erster Linie aufbaut auf der Tätigkeit unserer Väter und Vorfahren. Doch ebenso berechtigt dürfen wir sagen, dass die Gegenwart die Grundlage der höheren Kultur der Zukunft sein wird, und dass auch unsere Zeit ein notwendiges Glied in der Reihenfolge menschlicher Entwicklung bildet. Jede Zeit

hat gleiches Recht, und unser heutiges Leben ist ebensowenig denkbar ohne die spekulative Arbeit der Scholastiker wie der Aufklärungslehrer des achtzehnten Jahrhunderts.

Wer seine Wissenschaft nur als etwas Fertiges kennt, der wird gewiss in der Lage sein, ihre Erfahrungen und Ergebnisse praktisch zu benutzen und auch an ihrem Weiterbau mitzuarbeiten; aber ihren schönsten Reiz wird ihm die Wissenschaft nicht geben, diesen schönsten Reiz, der ihr Leben ist, ihre Entwicklung, ihr Werden und Entstehen. Es ist schwer und vielleicht sogar unmöglich, den Zauber dieses Reizes demjenigen zu schildern, dem der Sinn für die historische Betrachtung fehlt; jedenfalls geben die Worte nicht voll das wieder, was das Geheimnis dieses Reizes ausmacht, denn hier verknüpft sich gern mit der streng wissenschaftlichen Tätigkeit die Wirkung der gestaltenden Phantasie.

Wenn man das Leben einer Wissenschaft durch die Jahrhunderte verfolgt, so findet man einen dauernden Kampf von Lehren und Meinungen, die kommen und wieder verschwinden, und es könnte dem flüchtigen Auge beinahe erscheinen, als ob hier eine unendlich grosse Mühe und Arbeit umsonst geleistet würde. Aber wie wenig ist das der Fall! Jede Lehrmeinung, die aufkommt, regt zu weiteren Beobachtungen an, und wenn sie von einer anderen verdrängt vom Platze abtritt, so bleibt immer ein Teil von ihr in der neuen Anschauung übrig. Sehr oft sehen wir auch, dass eine Lehre lange nach ihrem ersten Entstehen von neuem hervortritt, natürlich verändert und umgestaltet, so dass sie auch in der Lage ist, die in der Zwischenzeit aufgefundenen Erfahrungen zu umfassen, um nochmals ihre Rolle in der Wissenschaft zu spielen. Der aufmerksame Beobachter kann hieraus eine mehrfache Lehre ziehen. Er wird sich hüten, den Gültigkeitswert der herrschenden Schulmeinung zu überschätzen, er wird sich den offenen Blick auch für gegenteilige Ansichten bewahren, und er wird in dem oft übertriebenen Kampfe der Tagesmeinung vorsichtige Zurückhaltung wahren. Er wird sich aber auch klar darüber sein, dass die Mitarbeit an dem Aufbau und

Umbau unserer Anschauungen von grundlegender Bedeutung ist, und dass nichts vollständig verloren geht, was richtig gedacht und beobachtet ist.

Der Blick in die Vergangenheit lehrt uns, wie und warum sich unsere Wissenschaft so gebildet hat, wie sie ist. Da sehen wir Beziehungen und erkennen Zusammenhänge, die der unhistorische Sinn nicht schaut, und diese Betrachtungen drängen nach neuer Gestaltung und führen zu weiterer Entwicklung. So wirkt die Geschichte der Wissenschaft befruchtend auf die Zukunft, und wer sich ein deutliches Bild von dieser fördernden Wirkung machen will, der nehme die Werke unserer Meister zur Lektüre vor, und er wird mit Staunen sehen, welch reiche Schätze der Anregung hier dauernd verborgen liegen, so sehr im einzelnen unsere Kenntnisse über die der Alten hinausgewachsen sind.

Das Studium der Schriften unserer Meister bringt uns auch ihre Persönlichkeiten nahe; hinter den Werken sieht man die Menschen, ihr Ringen und Schaffen, und bald reizt es uns, nähere Kenntnis von ihrem Lebensgange und Schicksale zu erhalten. Da sehen wir, wie das Lebenswerk der grossen Männer entstand, was sie anregte zu ihren Forschungen, was sie weiter führte von Schritt zu Schritt, und jede Einzelheit ihrer Arbeit wird ein lebendiges Stück ihres gesamten Wirkens. So hören die Erfindungen und Entdeckungen auf, für uns Nachfahren blosses Gedächtnismaterial zu sein, sondern an jede wissenschaftliche Errungenschaft knüpfen sich Schicksal und Wesen ihres Entdeckers. Es ist ein persönliches Moment, das sich zwischen uns und der Wissenschaft von neuem herstellt.

Die Geschichte einer Wissenschaft ist ein Teil der Kulturgeschichte überhaupt. Sie führt uns hinaus über das Spezialfach, das wir vertreten, und in unserer Zeit, wo das Einzelmaterial jeder Wissenschaft so angewachsen ist, dass die Gefahr der einseitigsten Spezialisierung vorherrscht, bietet die historische Betrachtung ein gewichtiges Hilfsmittel, das allgemeine Interesse dem speziellen gegenüber zu betonen.

Denn es ist klar, welche Meinungen und Anschauungen eine Zeit bewegten, sie spiegeln sich wieder im gleichzeitigen Leben der Wissenschaft; der Gelehrte ist ein Kind seiner Zeit und kann nicht über ihre allgemeinen Grenzen hinaus. Hier die Fäden zu finden zwischen den allgemeinen geistigen Strebungen einer Epoche und der Form, wie sich ihr Ausdruck in einer Wissenschaft gestaltet, ist eine ungemein feine und eigenartige Aufgabe, die freilich nur derjenige zu lösen versuchen kann, der über die einschlägigen Fachkenntnisse verfügt.

Während diese Betrachtungen für die historische Darstellung aller Wissenschaften gelten, tritt bei der geschichtlichen Behandlung der Chemie noch ein besonderer Punkt hervor. Das ist die Tatsache, dass in der chemischen Wissenschaft der Zweckbegriff dauernd gewechselt hat, was bei anderen Fächern wenn überhaupt so doch jedenfalls nicht in diesem Maße der Fall gewesen ist. Die Medizin hatte immer die Aufgabe Kranke zu heilen, die Jurisprudenz Recht zu sprechen, und diese Zwecke haben sich erhalten, so sehr auch die Methoden und Anschauungen der Heilkunde, die Gesetze und Voraussetzungen der Jurisprudenz sich gewandelt haben. Wie anders liegt es bei der Chemie!

Chemische Kenntnisse sind natürlich so alt, wie das menschliche Leben überhaupt. Schon der Naturmensch, der seine Umgebung beobachtete, hat zahllose chemische Tatsachen kennen gelernt; aber die Wissenschaft beginnt doch nicht da, wo es sich um die zufällige Auffindung einer Erfahrung handelt, welche die Notwendigkeit des Lebens aufzwingt, sondern erscheint erst als eine ganz bewusste Tätigkeit, wo Tatsachen zielmässig gesammelt und auf gemeinsame Grundlagen zurückgeführt werden. In diesem Sinne kann selbst bei den Kulturvölkern der alten Welt kaum von einer chemischen Wissenschaft die Rede sein. Was wir von chemischen Kenntnissen hier erfahren, ist eigentlich nur das, was durch die einfachste Erkenntnis der Umgebung und die praktischen Bedürfnisse der Lebenshaltung gefunden werden

musste, und was sich von allgemeinen Vorstellungen als wichtig für die Chemie erhalten hat, ist nicht der Gegenstand einer besonderen Wissenschaft, sondern erscheint als zugehörig zur allgemeinen philosophischen Lehre.

Erst im vierten nachchristlichen Jahrhundert beginnt eine wissenschaftliche Entwicklung, die mit dem Namen *Alchemie* bezeichnet wird und die Aufgabe stellt, Gold aus unedlen Metallen zu gewinnen. Es beginnt hier eine wissenschaftliche Tätigkeit, die eine riesige Ausdehnung gewinnt und deren letzte Ausläufer bis in die neueste Zeit reichen. Allerdings tritt dann vom ersten Viertel des sechzehnten Jahrhunderts an ein anderer Zweckbegriff in der Chemie auf. Das Zeitalter der *Iatrochemie* bricht an, in dem es als das Ziel der Wissenschaft erscheint, Heilmittel durch chemische Massnahmen zu bereiten und den Lebensvorgang auf chemischem Wege zu erklären. Erst in der Mitte des siebzehnten Jahrhunderts, zu einer Zeit also, wo andere Wissenschaften und darunter auch naturwissenschaftliche Fächer schon eine lange Blüte hinter sich hatten, begann der Gedanke die Herrschaft zu gewinnen, der die Chemie im heutigen Sinne zu einer selbständigen Wissenschaft machte, der Gedanke, dass die Aufgabe der Chemie das genaue Studium der Körperwelt und ihrer stofflichen Veränderungen ist, ohne dass andere Absichten notwendig mit dieser Aufgabe verbunden sein sollten.

Diese Wandlungen im Zweckbegriff sind so gewaltig, dass die Frage berechtigt erscheint, ob unsere heutige Chemie noch als die Nachfolgerin der Alchemie oder Iatrochemie angesehen werden kann; denn was soll eine Wissenschaft charakterisieren, wenn nicht ihr Ziel und Zweck? Trotzdem ist es nicht nur erlaubt, sondern sogar notwendig, diese Nachfolge anzunehmen. Denn ob mit oder gegen ihren Willen haben die Alchemisten und Iatrochemiker so viele chemische Tatsachen untersucht und Erscheinungen beobachtet, dass auf Grund dieser Erfahrungen das zielbewusste Studium der stofflichen Mannigfaltigkeiten in modern chemi-

schem Sinne erst möglich wurde; und dazu kommt noch, dass diese alten Forscher auch die Methodik und Apparatur bereits ausgearbeitet haben, die für chemische Prüfungen und Proben erforderlich waren, so dass wir sehen, wie die neue Arbeit des siebzehnten Jahrhunderts sich direkt an die alte anschliessen konnte und eine Brücke die neue und die alte Zeit unmittelbar verbindet.

II. Die chemischen Kenntnisse im Altertum.

Wie bereits vorher erwähnt reichten die chemischen Kenntnisse im Altertum kaum über das hinaus, was die praktische Erfahrung des Lebens lehrte. Daher kommt es, dass wesentlich nur solche Tatsachen bekannt waren, die in einer Beziehung zu den Anwendungen der Chemie stehen, Tatsachen der Metallurgie, der Färberei, der Glasbereitung und ähnliches.

Das älteste Kulturvolk, das hier für uns in Betracht kommt, sind die Aegypter. Ihnen sind zahlreiche Beobachtungen über die Gewinnung der Metalle, die Herstellung von Farben und die Darstellung des Glases geläufig; sie verstehen es auch, tote Tiere vor dem Faulen zu schützen, und verwenden Grünspan und Bleiweiss zu Pflastern und Salben. Es scheint, als ob die chemischen Kenntnisse das Eigentum der Priesterkaste gewesen seien, denn nur langsam verbreitet sich dieses Wissen in der Allgemeinheit.

Die Phönizier und Juden haben ungefähr dieselben chemischen Erfahrungen wie die Aegypter. Besonders über das Wissen der Juden sind uns im alten Testament Nachrichten überliefert worden, von denen beispielsweise zu erwähnen ist, dass sie die Metalle Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei und Eisen kannten. Hervorgehoben sei es noch, dass sie von Salzen bereits die Soda erwähnen.

Auch die alten Chinesen werden etwa die gleichen Kenntnisse besessen haben; aber es fehlen uns hier einerseits

die genaueren Angaben und anderseits tritt dieses Volk für die Entwicklung unserer Wissenschaft nachweislich niemals hervor. Deshalb braucht die historische Darstellung hierbei nicht zu verweilen, denn erst dann gewinnt eine Entdeckung ihren vollen Wert, wenn sie den allgemeinen Fortschritt fördert. Hierin liegt eine geschichtliche Notwendigkeit, die freilich auch manchmal für den Einzelnen sehr hart sein kann, wenn er seiner Zeit vorseilend Dinge lehrt, die seine Mitmenschen noch nicht verstehen. Das sind jene unglücklichen Forscher, die in ihrem Leben unbeachtet bleiben oder sogar verunglimpft werden, bis sie einer späteren Periode als die Vorläufer grosser Leistungen erscheinen. Diesen Männern muss der karge Trost bleiben, dass niemand wissen kann, wann das Richtige, was er lehrt, als Samenkorn aufgeht.

Wichtiger als diese Völkerschaften für die Entwicklung der Chemie sind die Griechen gewesen, bei denen ja die Wiege so vieler Wissenschaften stand. Zu Homers Zeiten mögen ihre praktischen Kenntnisse ebenso gross gewesen sein als die der Nachbarvölker; später hat sich der Stand ihrer empirischen Erfahrungen natürlich vermehrt, da die Beschäftigung mit der Metallurgie und anderen nützlichen Gewerben immer neue tatsächliche Ergebnisse liefern musste. Aber nicht hierin liegt der Wert der hellenischen Kultur für den Fortschritt unserer Erkenntnis, sondern in den grundlegenden philosophischen Spekulationen über die Natur des Stoffes. Auf theoretischem nicht auf empirischem Gebiete finden wir die hohe Bedeutung des griechischen Geistes.

Theorie und Praxis, die in der heutigen Naturwissenschaft als zwei Aeste des gleichen Baumes erscheinen, die nur mit und neben einander gedeihen können, waren damals weit getrennt. Während die Praxis hauptsächlich als das notwendige Handwerkszeug wenig geachteter Stände angesehen wurde, war die Spekulation die Aufgabe der Weisen des Volkes. Mag man über die Beziehungen des deduktiven und induktiven Weges bei den Naturwissenschaften im einzelnen streiten, darin wird man heute ganz allgemein ein-

verstanden sein, dass die tatsächliche Erfahrung das regulierende Kriterium der theoretisierenden Ueberlegung darstellt. Dieser Standpunkt war dem griechischen Geiste fremd. Gewiss wird auch gelegentlich ein Hinweis auf eine reale Beobachtung zur Stütze einer deduktiv entwickelten Anschauung angeführt, im ganzen erscheint jedoch das Reich der Tatsachen so wenig geordnet und ausschlaggebend, dass der philosophische Sinn der Hellenen darin nur einen recht untergeordneten Bestandteil des Geisteslebens erblickte. Prägt sich hierin ein ganz wesentlicher Unterschied zwischen griechischer und moderner Auffassung aus, so ist es doch gerade wieder um so bewundernswerter, dass die griechische Philosophie zwei Anschauungen über das Wesen des Stoffes entwickeln konnte, die — natürlich in umgewandelter und veränderter Form — noch heute das Reich der Materie beherrschen. Die Lehre von den Elementen und die Vorstellung von den Atomen haben durch über zwei Jahrtausende ihren Wert und ihre Berechtigung behalten. Vielleicht ist die Ueberschätzung der Deduktion und Missachtung der Beobachtung bei den Griechen eine historische Notwendigkeit gewesen, damit der weiteren Entwicklung der Naturwissenschaft zuerst gewisse allgemeine Grundlagen gegeben wurden.

Die Annahme von Elementen ist durch das Motiv der Oekonomie unseres Denkens aus dem Bedürfnis hervorgegangen, die stoffliche Mannigfaltigkeit der Körperwelt dadurch zu erfassen, dass sie auf einige wenige Grundlagen oder gar nur eine einzige zurückgeführt wird. Vielleicht war es die Beobachtung, dass Pflanzen und Tiere scheinbar von selbst im Wasser wachsen und entstehen, welche Thales aus Milet (640—550 v. Chr.) auf den Gedanken führte, dass das Wasser das Prinzip der Stoffe sei, aus dem sich alles entwickeln kann. So schwach die tatsächliche Begründung war, so grossartig war der Gedanke, die unendliche Vielheit in eine Einheit aufzulösen, so imponierend und hinreissend schien diese Idee, dass die zunächst nachfolgende Zeit sich gar nicht mit der Frage beschäftigte, ob und wie man wirklich

die Körperwelt aus einem Stoffe aufbauen könne, sondern die Weiterarbeit setzte erst bei dem viel untergeordneteren Punkte ein, ob das Wasser das richtige Element sei. Hier erscheint auch eine wechselnde Reihe von Antworten: das Feuer oder die Luft treten an die Stelle des Wassers, und am höchsten steht wohl der Milesier Anaximander (611 bis 547 v. Chr.), der das Element in einem viel feineren Materiale sieht als Wasser oder Luft, in dem Apeiron, einem jenseits der Erfahrung liegenden stofflichen Prinzip unbekannter Art.

Wenn auch die Zurückführung der körperlichen Mannigfaltigkeiten auf eine einzige Grundlage prinzipiell als das höchste Ziel der Vereinfachung bezeichnet werden muss, so ist es doch vom praktischen Standpunkte aus ein entschiedener Fortschritt gewesen, dass ziemlich bald die Einheit durch eine begrenzte Vielheit ersetzt wurde. Die Vorstellung, dass alle Dinge aus demselben Stoffe entstehen und in ihn vergehen, ist schwer verständlich, um die Veränderungen der Körperwelt darzustellen; viel leichter wird diese Erklärung durch die von Empedokles (485—425 v. Chr.) und später von Aristoteles (384—322 v. Chr.) durchgebildete Lehre, dass als Grundlagen der Körperwelt einige wenige Elemente in Betracht kommen, von denen sich verschiedene und in verschiedenen Mengen mischen und entmischen können; diesen Bedingungen entspricht das Entstehen und Vergehen der Körper. Als Elemente werden genannt: Feuer, Wasser, Luft und Erde, zu denen Aristoteles noch eine fünfte Substanz, später als *Essentia quinta* bezeichnet, rechnet, die unbestimmt und mehr geistigen Charakters ist.

Die Alten haben wohl mit den Ausdrücken Feuer, Wasser, Luft und Erde weniger die stoffliche Erde, das stoffliche Wasser usw. ausdrücken wollen, als ihre typischen Eigenschaften. Vier Hauptqualitäten werden unterschieden, von denen je zwei jedem Elemente zukommen. Die Erde ist kalt und trocken, das Feuer ist warm und trocken, die Luft ist warm und feucht, und das Wasser ist kalt und feucht.

So viel Wärme und Trockenheit oder Kälte und Feuchtigkeit in einem Körper vorhanden ist, so viel Feuer oder Wasser soll er enthalten.

Diese kurzen Bemerkungen werden genügen, um zu zeigen, in welchem Masse die Elementenlehre der griechischen Philosophie die Grundlage unserer modernen Anschauung von den letzten stofflichen Prinzipien der Körperwelt bildet und in welchem Sinne wir über die Auffassung der Alten hinausgewachsen sind.

Auf demselben Boden wie die Lehre von den Elementen ist die Atomistik entstanden, deren Begründung auf die Namen Leukyppos und Demokritos (geb. 470 v. Chr.) zurückgeführt wird. Als die letzten Einheiten der Dinge werden die Atome angenommen, die nicht weiter teilbar sind, aber darum im absoluten Sinne nicht unteilbar zu sein brauchen. Die Atome sind verschieden nach Gestalt, Lage, Schwere und Grösse, und sie befinden sich in einer ursprünglichen Bewegung. Damit eine Bewegung möglich sei, ist ein leerer Raum erforderlich, der den seienden Atomen als ein relativ Nichtseiendes zur Seite tritt. Infolge ihrer verschiedenen Schwere und Bewegung stossen die Atome aufeinander und erzeugen so einen Wirbel, durch den die leichteren Teilchen (Luft und Feuer) nach oben und die schwereren (Wasser und Erde) nach unten wandern. Weil der Raum und die Zahl der Atome unendlich sind, müssen auch die Verbindungen der Atome zu einzelnen Körpern unendlich viele sein, und es sind dauernd infolge der Atombewegungen ganze Welten im Entstehen, in höchster Blüte und im Vergehen. Indem Demokritos schliesslich noch Denken und Empfinden auf Atombewegungen zurückzuführen sich bemühte, hat er den ersten Versuch eines materialistischen Weltbildes konsequent zu Ende geführt.

So gewiss die Grundlagen der modernen Elementenlehre und Atomistik ganz andere geworden sind und so sehr sich die chemische Auffassung des neunzehnten und zwanzigsten Jahrhunderts von den Vorstellungen der griechischen Philo-

sophen unterscheidet, so ist es doch unzweifelhaft, dass in diesen alten Gedankenfolgen der Ursprung von Ansichten liegt, die noch heute den Mittelpunkt chemischer Forschung bilden. Das sind die grossen Beiträge zur Entwicklung der Chemie, welche wir den Griechen verdanken, und neben denen alles andere verschwindet, was sie im speziellen geleistet haben. Denn die einzelnen Angaben des Aristoteles oder Theophrastos (371—286 v. Chr.), Mitteilungen über Mineralien, über die Bereitung des Bleiweisses und der Mennige und selbst die erste gelegentliche Erwähnung der Steinkohle sind Beobachtungen, die als zusammenhangslose Erfahrungen in unserem Sinne wohl kaum dem Charakter der Wissenschaft entsprechen.

Als die Ausdehnung des römischen Weltreiches Griechenland erreichte, kam die griechische Kultur in den Besitz des römischen Volkes. Die Römer waren eine eminent praktische Nation, welche die Kunst zu regieren und zu verwalten im höchsten Maße besass. Daher kam es wohl, dass sie eine besondere produktive Begabung wesentlich für diejenigen Wissenschaften zeigten, welche als Mittel der Regierung und Eroberung angewendet werden mussten; das waren die Kriegskunde und die Rechtspflege, in denen noch heute die Römer als mustergültige Vorbilder genannt werden. Auf anderen Gebieten wissenschaftlicher Tätigkeit aber erscheinen sie weniger selbständig, und nachdem sie die griechische Kultur kennen gelernt hatten, suchten sie diese im wesentlichen festzuhalten, im einzelnen etwas auszugestalten und über ihre ganze Machtsphäre zu verbreiten. So nehmen ihre Gelehrten die Atomistik und die Elementenlehre auf, und das berühmte Lehrgedicht *De rerum natura* des Lucretius Carus (96—55 v. Chr.) ist, wenn auch eine schöpferische Leistung, so doch in sehr vieler Hinsicht nur eine geschickte Darstellung der von den Griechen übernommenen Vorstellungen. Im einzelnen natürlich wuchsen in den Jahrhunderten bis zum Falle des Römerreiches die naturwissenschaftlichen und damit auch die chemischen Kenntnisse; Bücher verschiedener grosser

Sammler geben ein Zeugnis davon, doch ist es oft nicht leicht, sich ein richtiges Bild von dem Zustande der Chemie in jener Zeit zu machen, da die Bezeichnungen und Benennungen Schwankungen unterworfen sind, und wir häufig nicht genau wissen, ob wir alle Angaben einwandfrei deuten und verstehen. Von solchen grossen Sammelwerken seien genannt die fünf Bücher *De medicinali materia* des Dioskorides (um 50 n. Chr.), welcher die Bereitung vieler Heilmittel beschreibt und eine ganze Reihe typisch chemischer Manipulationen schildert, wie die Destillation oder die Gewinnung des Quecksilbers aus Zinnober. Sehr oft erwähnt sind auch die 37 Bücher der *Historia naturalis* des Cajus Plinius Sekundus (geb. 23 n. Chr.), der bei dem berühmten Vesuvausbruch im Jahre 79 seinen Tod fand, wo Pompeji und Herkulanum verschüttet wurden. Besonders im 33. bis 37. Buche finden wir eine Aufzählung chemischer Tatsachen und Erfahrungen, von denen uns aber manche wenig verständnisvoll und kritiklos anmuten. Auch die in jüngster Zeit von Berthelot durchgearbeiteten mittelalterlichen Handschriften *Compositiones ad tinguenda* aus dem achten und *Mappae clavicula* aus dem zehnten Jahrhundert sollen ein gutes Bild der altertümlichen Chemie ergeben.

Abschliessend kann man sagen, dass die Gewinnung und Eigenschaften einiger Metalle, des Schwefels, des Essigs, des Kochsalzes, des Alauns, der Pottasche und des Kupfervitriols, einiger Farben und Beizen, einiger Heilmittel, des Zuckers, der Oele, sowie die Glas- und Seifenbereitung und die Mörtel-darstellung ungefähr den Kreis chemischer Erfahrungen und Interessen bis in das vierte nachchristliche Jahrhundert hinein umfassen.

III. Das Zeitalter der Alchemie.

Von einer Wissenschaft kann erst dann die Rede sein, wenn Tatsachen planvoll gesammelt werden und der Versuch gemacht wird, die gesamten gewonnenen Erfahrungen auf eine gemeinsame theoretische Grundlage zu stellen. Für unsere Wissenschaft beginnt diese Tätigkeit im vierten nachchristlichen Jahrhundert, und zwar ist von dieser Zeit an das Ziel chemischer Beobachtung die Aufgabe, Gold aus unedlen Metallen herzustellen. Es ist unmöglich, den Beginn und Ursprung einer derartigen Entwicklung genau zu präzisieren. Vielleicht war es nur der allgemeine Drang der Menschen nach dem Golde, der den Ausgangspunkt dieser Lehre bildete; vielleicht haben auch einzelne Erfahrungen wie die Darstellung goldähnlich aussehender Legierungen oder die Abscheidung eines rötlichen Metalles aus Kupferwässern in Bergwerken durch hineingefallene eiserne Gerätschaften die Ueberzeugung von der Möglichkeit der Goldbereitung unterstützt; jedenfalls gewann die Wissenschaft, welche sich mit der Umwandlung unedler Metalle in Gold beschäftigte, sehr bald grosse Ausdehnung und Bedeutung.

Gewohnheitsgemäss wird das Zeitalter der Alchemie sehr geringschätzig beurteilt. Soweit die Absicht, unedle Metalle in Gold zu verwandeln, nur niederen Motiven entsprang, und soweit sich Betrüger den Anschein gaben, dass ihnen das grosse Geheimnis der Metalltransmutation gelungen sei, werden gewiss die alchemistischen Bestrebungen keinen Anspruch auf Hochschätzung machen dürfen. Aber fast immer wird übersehen, dass diese Auswüchse der alchemistischen Epoche sehr wohl von dem wissenschaftlichen Bestreben und der Arbeit der ernst zu nehmenden Alchemisten zu trennen sind. Denn der Gedanke der Metallverwandlung ist an und für sich nicht unmöglich, und die Vorstellung, dass die Metalle durch die üblichen Hilfsmittel nicht zerlegbar und nicht in einander

verwandelbar sind, konnte allein durch den Versuch gewonnen werden; das geschichtlich grösste Verdienst der jahrhundertelangen alchemistischen Bestrebungen ist der Nachweis, dass diese Umwandlung willkürlich nicht bewirkt werden kann. Gerade unsere Zeit sollte die ganz ungerechtfertigte Bewertung der Alchemie ausdrücklich verwerfen, denn wie wenig unsinnig von vornherein eine Umwandlung der Elemente ist, hat die moderne Entwicklung der Radioaktivität bewiesen, die Entstehung des Heliums bei radioaktiven Prozessen und die Bildung von Blei aus Thor und Uran, die heute bereits in den anschaulichen Kreis experimenteller Untersuchung gerückt ist.

Als im vierten Jahrhundert der Gedanke der Metallverwandlung aufkam, erschien er den Gelehrten recht plausibel. Sie standen ja natürlich auf dem Boden der griechischen Elementenlehre, bei der die stofflichen Grundlagen nicht als wirkliche Materie sondern als Qualitäten erschienen, und es lag sehr nahe, dass man durch sukzessive Veränderung der Zusammenmischung der Elemente auch eine sukzessive Beeinflussung der Eigenschaften hervorrufen musste. So wurden auch die Alchemisten wieder mit Nachdruck auf die Bedeutung der Elemente als der grundlegenden Theorie des Stoffes hingewiesen, und bei ihnen erlebte diese daher eine neue Blüte. Die dauernde Beschäftigung mit den Metallen und ihren Veränderungen gab weiter den Anlass, dass die Aristotelische Elementenlehre allmählich eine Umbildung erfuhr. Wasser, Feuer, Luft und Erde waren mit den Eigenschaften der Metalle nur schwer in anschauliche Beziehung zu setzen, und so stellen sich denn neben die philosophischen Elemente andere alchemistische Grundstoffe. Zuerst zwei, später drei Prinzipien waren es, welche das Wesen der Metalle ausmachen sollten: Quecksilber, Schwefel und Salz, letzteres, wie man sagt, erst von Basilius Valentinus in die Theorie eingeführt, liefern in verschiedener Mischung die verschiedenen Metalle. Meist handelt es sich auch hierbei wieder weniger um die Stoffe Quecksilber, Schwefel

und Salz als um gewisse Qualitäten, die durch diese Bezeichnungen versinnbildlicht werden: das Quecksilber ist das Prinzip des metallischen Glanzes und Charakters, der Schwefel das der Veränderlichkeit durch das Feuer, und das Salz gibt eine Vorstellung von dem nach der Behandlung mit Feuer zurückbleibenden Metalloxyd.

Diese Elemente finden sich nach der alchemistischen Anschauung in den Metallen in verschiedener Menge, Reinheit und Fixation, wobei wir mit dem letzteren Begriff nur unsichere Vorstellungen verbinden können, die vielleicht auf einen wechselnden Grad chemischer Verwandtschaft hindeuten. Das grosse Mittel, um die Zusammensetzung unedler Metalle derart zu verändern, dass die Komposition des Goldes herauskommt, führt den Namen des Steines der Weisen. Ueber ihn berichten zahlreiche Alchemisten in ihren Schriften, aber ein Bild von seinem Wesen gewinnen wir nicht. Da nachweislich niemals die Umwandlung eines Metalles in Gold gelungen ist, so fehlt vollständig eine nüchterne Schilderung des grossen Geheimnisses. Die einen geben nur an, dass ihnen der glaubwürdige Bericht geworden sei, dass andere den Stein der Weisen besessen haben; andere Alchemisten erklären, dass es verboten sei, eine Beschreibung der Herstellung des Steines der Weisen zu geben, da diese Kenntnis der Allgemeinheit vorenthalten werden müsse, die durch ein solches Mittel ungewohnte Reichtümer erhalten und infolgedessen der Sünde verfallen würde; wieder andere Schriftsteller wollen Auskunft über den Stein der Weisen geben, aber sie benutzen dabei — mit oder ohne Absicht — eine so blumige und geheimnisvolle Sprache, dass man nicht in der Lage ist, ihre Angaben zu verstehen.

Trotz der Mangelhaftigkeit der alchemistischen Schriften gerade bei ihrem Hauptpunkte findet man in dem ganzen Zeitraum von 300 bis 1500 kaum irgend einen Zweifel an der Metalltransmutationslehre und an der Existenz des Steines der Weisen. Um diese für uns sehr merkwürdige Seite des alchemistischen Zeitalters zu verstehen, muss man den Ver-

such wagen, sich in die Denkweise jener Zeiten völlig hineinzuversetzen. Die Epoche des Mittelalters ist die grosse Zeit der Mystik und des Autoritätsglaubens. Das ganze Leben war durchdrungen von Wundern und Zaubern, und mit grosser Geschwindigkeit verbreiteten sich damals die Nachrichten von übersinnlichen Erscheinungen. Keine Zeit ist mehr so reich gewesen an Ahnungen, inneren Erlebnissen, die ohne weiteres in die Aussenwelt übertragen wurden, an Wahnideen und fanatischen Bewegungen. Wo gar noch eine anerkannte Autorität die Rechtmässigkeit einer Vorstellung oder einer Angabe bestätigte, da war der Glaube der vollgültige Beweis für die Existenz. In diese Periode passt nun die geheimnisvolle Lehre vom Steine der Weisen hinein. Das Wunderbare einer Metallverwandlung erschien unbedeutend in einer Zeit, wo Zauberer und Hexen noch ganz andere Wirkungen hervorrufen konnten, und die Zitierung von alten Autoritäten wie Aristoteles oder arabischen Gelehrten schlug jeden Zweifel an der Metallumwandlung aus der Welt. Je länger daher die Lehre vom Steine der Weisen währte, desto grösser wurde die Zahl der geheimnisvollen Wirkungen, die man ihm zuschrieb. Sollte er anfänglich nur die Darstellung des Goldes hervorrufen, so wurde er bald das geheimnisvolle Mittel, das jede Krankheit heilen konnte, das dem glücklichen Besitzer ewige Jugend und ewige Gesundheit bescherte. Aber diese Kraft äusserte der Stein nicht auf natürlichem chemischem Wege, sondern in mystischer Weise. Nur wer streng gläubig ist, kann den Stein der Weisen finden, und anderseits stehen auch wieder Teufelsverschreibungen mit seinem Besitz in Beziehung. Die geheimnisvollen Kräfte des Steines der Weisen werden bald auch auf seinen Besitzer übertragen. Wer die grosse Kunst auszuüben verstand, der konnte mehr als andere Menschen; der war zu schätzen aber auch zu fürchten. Was wunders, dass viele Betrüger den gefälligen Glauben ihrer Mitmenschen an den Stein der Weisen benutzten, um sich durch ihn Ansehen und Belohnungen zu verschaffen. Schon lange nachdem die chemische

Wissenschaft andere Wege einzuschlagen begonnen hatte, wurde der Glaube an die Goldmacherkunst von geschickten Gauklern benützt, um Fürsten und Völker zu narren, und da die meisten Betrugsfälle schliesslich einmal entdeckt werden, so haben zahlreiche Alchemisten ihren Tod auf dem Schaffot gefunden. Besonders bekannt waren die vielen Adepten, welche sich an den Höfen der stets geldbedürftigen Fürsten einfanden, um hier auf betrügerische Weise zu Ansehen und Ehren zu gelangen, und die dann meist eine kurze Spanne scheinbaren Erfolges mit den grausamsten Strafen büssen mussten, die das peinliche Gerichtsverfahren jener Zeiten kannte.

Diese Betrüger sind es auch in erster Linie gewesen, die einer späteren gerechten Beurteilung der Alchemie hinderlich im Wege waren. Denn diese Auswüchse haben nichts mit dem Wesen der alchemistischen Bestrebungen zu tun, und deutlich vermögen wir zu erkennen, wie auf dem Hintergrunde der geschilderten mittelalterlichen Weltanschauung auch eine ehrliche mühsame Arbeit an dem Aufbau wissenschaftlicher Erkenntnis tätig ist. Das sieht man wohl am einfachsten, wenn man den Gang der Verbreitung alchemistischer Lehren und die Lebensschicksale und das Wirken einzelner grosser Alchemisten ins Auge fasst.

Wenn auch anzunehmen ist, dass die ersten Anfänge einer vorgeblichen Kunst Gold herzustellen bis in sehr alte Zeiten hinabreichen, so tritt doch die Alchemie als Wissenschaft nicht vor dem vierten nachchristlichen Jahrhundert in die Erscheinung. Jedenfalls berichten frühere Schriftsteller wie Dioskorides oder Plinius höchstens andeutungsweise darüber. Erst die Vertreter der alexandrinischen Schule haben uns schriftliche Aufzeichnungen über alchemistische Lehren hinterlassen, und mit grosser Wahrscheinlichkeit ist der Ursprung der Alchemie nach Aegypten zu verlegen. Lange Zeit standen einzelne Namen wie der des sagenhaften Hermes Trismegistus oder Zosimos aus Panopolis hoch in Ehren. Als im siebenten Jahrhundert die Araber Aegypten eroberten,

wurde diese Völkerschaft der Hauptträger alchemistischer Tätigkeit, und mit dem Siegeszuge der Araber längs der Nordküste Afrikas kam auch die Alchemie nach Spanien, wo sie ihre erste Hauptblütezeit erlebte. Unter den arabischen Alchemisten genoss das grösste Ansehen der Arzt Abu Moussa Dschafar al Sofi, welcher von den Abendländern später kurz Geber genannt wurde. Seine Lebenszeit fällt in das neunte bis zehnte Jahrhundert, und von ihm stammen viele alchemistische Schriften, die in arabischer Sprache verfasst sind. Unter seinem Namen gehen aber auch zahlreiche Abhandlungen mit lateinischem Texte, welche, wie von Berthelot kürzlich nachgewiesen wurde, jedoch viel später verfasst sein müssen und einem Pseudogeber zuzuschreiben sind. Von praktischen Kenntnissen, welche in diesen Schriften erwähnt werden, soll hervorgehoben sein, dass sie Beschreibungen von Amalgamen und anderen Legierungen, von Metalloxyden, Sulfiden und von Schwefel selbst enthalten. Wir finden Nachrichten über die Bereitung von Pottasche aus Weinstein, von Soda aus Seepflanzen, Angaben über Eigenschaften und Herstellung von Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser. Die Zahl der bekannten Salze ist erheblich gestiegen, und eine Reihe früher nicht erwähnter Salze wird durch Kristallisation gewonnen. Weiterhin liegen Beschreibungen zahlreicher chemischer Manipulationen vor, die für das Arbeiten von immer grösserer Bedeutung werden wie das Destillieren, Sublimieren, Filtrieren, ausserdem Angaben über chemische Apparate z. B. die ersten Wasserbäder. Die allgemeine alchemistische Theorie der Metalle wird durch den Hinweis erhärtet, dass Kupfer ein Mittelding zwischen Silber und Gold ist, weil es leicht in beide verwandelt werden kann; diese Auffassung stützte sich auf die Beobachtung, dass Kupfer mit Galmei goldgelb und mit Arsenik silberweiss wird. Wenn auch diese Beobachtung wie zahlreiche andere bei den arabischen Alchemisten, von denen noch Avicenna (978—1036) und Avenzoar genannt seien, recht mangelhaft sind, so tritt doch hier im Gegensatz

zu der naturwissenschaftlichen Behandlung durch die Alten die Absicht immer deutlicher hervor, die sinnliche Wahrnehmung und den Versuch zur Vermehrung der Kenntnisse zu benutzen. Gewiss hat zu dieser Umgestaltung der naturwissenschaftlichen Arbeit die Tatsache beigetragen, dass die arabischen Alchemisten grösstenteils Aerzte waren, die durch ihren Beruf bereits zur Beobachtung sinnlicher Phänomene gezwungen wurden.

In der Mitte des zwölften Jahrhunderts erlischt die Bedeutung der arabischen Alchemie; aber unterdessen war das Abendland mit der Kultur der Araber in Spanien bekannt geworden, und von dort hatte sich die Alchemie durch Frankreich und Italien nach Deutschland, England und Polen verbreitet, wo sich nunmehr die alchemistische Forschung zu hoher Bedeutung entwickelte. Der erste deutsche Alchemist wird um das Jahr 1063 am Hofe Adalberts von Bremen erwähnt. Als die bedeutendsten abendländischen Alchemisten seien genannt:

Albertus Magnus, aus dem Geschlechte der Grafen von Bollstädt, wurde 1193 geboren und widmete sich theologischen Studien. 1260 sehen wir ihn als Bischof von Regensburg, doch gab er diese arbeitsreiche und verantwortungsvolle Stellung bereits 1265 aus Liebe zu den Wissenschaften wieder auf und lebte bis 1280 im Dominikanerkloster zu Köln. Seine chemisch-theoretischen Kenntnisse fussen vornehmlich auf Aristoteles und Geber, doch sind auch selbständige theoretische Auffassungen vorhanden. Nach ihm sind die Metalle aus Arsenik, Wasser und Schwefel zusammengesetzt, und das Silber ist dasjenige Metall, das dem Golde am nächsten steht, so dass die Umwandlung des Silbers in Gold am leichtesten gelingt. Er kennt bereits die Trennung der edlen Metalle von den unedlen durch Feuer, sowie die Trennung des Silbers und Goldes durch Scheidewasser. Auch die Kenntnis des Schiesspulvers wird ihm von mancher Seite zugeschrieben.

Ungefähr gleichzeitig lebte in England Roger Baco

(1214—1294?). Sein Beruf als Klosterbruder und seine Vorliebe für das naturwissenschaftliche Experiment brachten ihn in mehrfache Konflikte, die ihm Verfolgungen und Leiden eintrugen. Er gilt durch die Betonung der Bedeutung des Versuchs zur Erforschung naturwissenschaftlicher Probleme als der intellektuelle Vater der experimentellen Naturwissenschaft.

Ein erheblich ungewisseres Bild können wir uns von Raymundus Lullus machen, der 1235 zu Palma auf Majorka geboren war. Er machte grosse Reisen und wurde, das Evangelium predigend, wahrscheinlich 1315 in Tunis gesteinigt. Manche Berichte melden aber, dass er gerettet worden sei und nach Italien gekommen ist, wo er sich mit der Darstellung des Steines der Weisen erfolgreich beschäftigt haben soll; diese Ueberlieferungen, die wahrscheinlich falsch sind, setzen seinen Tod etwa in das Jahr 1333. Wie viele von den ihm beigelegten Schriften wirklich auf ihn zurückzuführen sind, kann mit irgend welcher Sicherheit nicht gesagt werden. Wenn einleitend von der mystischen und blumigen, uns daher sehr unverständlichen Schreibweise der Alchemisten gesprochen wurde, so liefern Raymundus Lullus' Schriften dafür den besten Beleg. In seinen theoretischen Ansichten schliesst er sich grösstenteils an Geber an; in seinen praktischen Erfahrungen ist er natürlich über ihn hinausgewachsen.

An den Ausgang des alchemistischen Zeitalters setzt man gewöhnlich Basilius Valentinus; doch hat sich auch hier wieder gezeigt, dass zum mindesten ein sehr grosser Teil der unter diesem Namen laufenden Schriften erst später geschrieben worden ist, so dass man wie einen Pseudogeber auch einen Pseudobasilius unterscheiden muss. Dieser steht in seinem praktischen Wissen weit über den anderen Alchemisten. Er ist ein ganz hervorragender Kenner der Metalle und liefert in seinem *Currus triumphalis antimonii* eine treffliche Schilderung des Antimons und seiner Verbindungen. Auch die erste rohe Anleitung zur qualitativen Analyse, z. B. der Nachweis von Metallverunreinigungen (etwa Eisen in manchen Zinnerzen) wird auf ihn zurückgeführt.

IV. Das Zeitalter der Iatrochemie.

Mit dem sechzehnten Jahrhundert beginnt eine neue Zeit. Verschiedene Ereignisse sind es, die man gewöhnlich anführt, um den Anbruch dieser Epoche zu erklären. Die Entdeckung Amerikas brachte die Kenntniss einer anderen Welt und ihrer Schätze, und die Beschreibung unbekannter Länder und ihrer Bewohner erweiterte den Sinn für geographische und naturwissenschaftliche Interessen. Die Erfindung der Buchdruckerkunst zeigte, wie der geistige Besitz der Gebildeten schnell und in Tausenden von Exemplaren Gemeingut aller werden konnte, und die Oeffentlichkeit, in welche jetzt alle geistigen Bestrebungen traten, schuf der kritischen Beurteilung ein grosses Feld. Das Aufkommen des Humanismus stellte der scholastisch-mystischen Weltanschauung des Mittelalters die schönheits- und lebensfreudige Auffassung der Antike als erstrebenswertes Ziel menschlicher Bildung gegenüber. Mehr aber als in all diesem scheint mir in der geistigen Bewegung der Reformation der Schlüssel der Neuzeit zu stecken. Ganz abzusehen ist dabei hier von dem religiösen Inhalt der Reformation; die Tatsache, dass schliesslich ein armer Mönch den Kampf aufnehmen und durchführen konnte gegen die grösste Autorität, welche die Weltgeschichte jemals gesehen hat, ist es, die uns an die Schwelle der Neuzeit leitet. Das Mittelalter ist die Periode geistiger Gebundenheit, die Epoche der Unterordnung unter die hergebrachte Autorität; der Gemeinschaft, nicht dem Einzelnen gehörte das Recht. Die Neuzeit setzt den Wert der Persönlichkeit durch und betont die Individualität als geistige Einheit. Nicht was traditionell als richtig gelehrt wird, ist deshalb als richtig erwiesen, sondern nur das muss als richtig angenommen werden, was die Kritik des Einzelnen als bindend anerkennt. Es ist an dieser Stelle nicht die Gelegenheit, darüber weiteres auszuführen, wie eine Begrenzung des Individualismus im Interesse der Allgemeinheit als notwendige Forderung sich

erhebt, hier handelte es sich nur darum, die geistige Richtung zu zeichnen, welche entgegen den Strebungen des Mittelalters ein neues Leben zu schaffen begann.

Befruchtend wie auf allen Teilen der menschlichen Bildung wirkte der neue Geist auch auf dem Gebiete der Chemie. Die einsetzende Kritik musste sowohl den geheimnisvollen mystischen Tenor alchemistischer Arbeit treffen als auch darauf hinweisen, wie wenig tatsächlich erreichbar und befriedigend das Ziel der alchemistischen Tätigkeit überhaupt gewesen war. Gewiss liess sich eine Jahrhunderte lange wissenschaftliche Anschauung nicht mit einem Male überwinden, so dass die Lehre von der Umwandlung der Metalle noch lange in Ansehen stand; natürlich war es, dass eine neue Zweckbestimmung der Chemie nicht sofort einen allgemeinen idealen Charakter hatte, sondern wieder auf ein beschränktes und spezialisiertes Ziel hinwies; aber jedenfalls wurde der Boden gewonnen, auf dem die Chemie eine neue und realere Aufgabe finden konnte.

Welcher Art dieses neue Ziel war, lässt sich aus der Tatsache ableiten, dass die Gelehrten, welche sich mit der Alchemie beschäftigt hatten, Theologen oder Aerzte waren. Die Theologen wurden durch den Streit der kirchlichen Meinungen voll in Anspruch genommen, so dass nunmehr die Aerzte die Hauptträger alchemistischer Bildung wurden. Diese suchten natürlich ihre medizinischen Interessen in der umzugestaltenden Alchemie wieder zu finden, und so stellte sich denn als die Aufgabe der neuen chemischen Richtung der Zweck heraus, dass die Chemie den Lebensvorgang, Gesundheit und Krankheit zu erklären und Heilmittel zu schaffen habe. Der Gedanke, die Chemie in Beziehung zum Lebensprozesse zu setzen, war keineswegs neu. Wie erwähnt, hatte man ja dem Steine der Weisen auch heilende Wirkungen zugeschrieben, und die alchemistischen Aerzte hatten selbstverständlich ihr Wissen von Metallen und Salzen, von Wurzeln und Säften benutzt, um ihren Arzneischatz zu bereichern; aber während bisher diese Bestrebungen

als Nebensache erschienen, drückt jetzt die Heilkunde der gesamten chemischen Arbeit ihr Siegel auf.

Der Chemie war somit eine in modernem Sinne naturwissenschaftliche Zweckbestimmung gegeben. Aber die endgültige Festlegung einer selbständigen Wissenschaft setzte damit noch nicht ein. Wenn man von allen stofflichen Substraten der Chemie nur den Organismus als Gegenstand ihres Studiums überwies, dann spezialisierte man sich auf ein ganz ungerechtfertigt beschränktes Gebiet; anderseits war aber gerade der Chemismus des lebenden Körpers ein so schwieriges Thema, dass als gewaltige Vorarbeit die genaue Kenntnis der anderen Stoffe in höchstem Maße erforderlich gewesen wäre. So trug die Iatrochemie von vornherein den Keim ihrer Unzulänglichkeit in sich.

An dem Beginn der iatrochemischen Forschung steht als führende Persönlichkeit Theophrastus Paracelsus. In ihm spiegelt sich der ganze Zwiespalt wider, wie er bei Menschen in einer grossen Uebergangszeit so häufig auftritt. In seinen Werken erscheint er vielfach als der klare, scharfe Beobachter mit vorurteilsfreien Vorstellungen, manchmal aber auch als ein schwankender Schwärmer, der noch mitten in Mystik und Wunderglauben steht.

Paracelsus war 1493 zu Einsiedeln in der Schweiz geboren, wo sein Vater als Arzt wirkte. Schon als Kind siedelte er nach Villach in Kärnten über und, nachdem er das Jünglingsalter erreicht hatte, begann er ein umherziehendes Leben. Ungewiss sind in dieser Zeit seine Schicksale, und wenn er auch berichtet, dass er die deutschen, französischen und englischen Universitäten besucht habe, so kann es doch als fraglich gelten, ob er wirklich ein geordnetes Studium absolviert hat. Sicher aber ist, dass er mit genialer Begabung reiche medizinische und chemische Kenntnisse gewann, letztere besonders, indem er bei seinen Wanderungen häufig die Gegenden aufsuchte, wo der Bergbau blühte und chemische Erfahrungen und alchemistische Fertigkeiten weit verbreitet waren. 1526 finden wir ihn als Professor der Medizin in Basel, freilich

nur für kurze Zeit. Der Mann, dem die Zunftgenossen schon wegen seines unsystematischen Bildungsganges mit Misstrauen entgegentraten, erregte den vollen Zorn der Universitätskreise, da er sich nicht in dogmatischer Auffassung auf die Lehren Galens festlegen wollte und über viele galenische Ansichten seinen bitteren Spott ergoss. So griff er denn schon 1527 wieder zum Wanderstabe, 1528 weilte er in Colmar, und dann führte ihn sein unruhiges Leben durch die österreichischen Erblande in langen Jahren wieder zurück nach Villach, wo er 1541 starb. — Um eine gerechte Würdigung von Paracelsus' Wirken und Persönlichkeit hat sich in den letzten Jahren besonders Strunz verdient gemacht, und indem er vieles, was Paracelsus zugeschrieben wurde, als spätere Fälschung erwies, tritt das Bild des Paracelsus immer leuchtender und grösser aus dem Hintergrunde seiner Zeit hervor.

Der leitende Gedanke der Iatrochemie ist der, dass der Lebensprozess eine Aufeinanderfolge chemischer Vorgänge darstellt. Die Bestandteile des Körpers sind aus den chemischen Elementen zusammengesetzt und befinden sich im gesunden Zustande in einem bestimmten Gleichgewicht. So wird die Chemie die Grundlage der physiologischen Erscheinungen, aber auch der pathologischen Verhältnisse, denn das Kranksein beruht auf dem Ueberhandnehmen oder der Abnahme eines Elementes, so dass eine Störung des Gleichgewichts erfolgt. Ebenso wird die Therapie auf chemischen Boden gestellt, denn es wird der Heilkunde die Aufgabe zuteil, durch Zuführung chemischer Mittel die Elemente wieder ins Gleichgewicht zu bringen. Freilich ist das System nicht restlos naturwissenschaftlich aufgebaut, denn auch Kräfte unbekannter Art, z. B. bei der Verdauung der Archeus, nehmen an dem Lebensvorgange ausschlaggebenden Anteil.

Als Elemente aller, auch der organischen Stoffe sieht Paracelsus die alchemistischen Grundstoffe Quecksilber, Schwefel und Salz an. Eine genauere Begründung der iatrochemischen Elementenlehre suchen seine Nachfolger van Helmont und de le Boe Sylvius zu geben, von denen besonders der

letztere ausführt, dass die Wirksamkeit der Stoffe in ihrer sauren oder alkalischen Natur zu finden sei. In der weiteren Entwicklung erkannte man allmählich die Unzulänglichkeit der bisherigen Elementenlehre; man begann als Elemente unzerlegbare Substanzen zu bezeichnen, aber da man nur ungenügende Mittel besass, um die Zerlegbarkeit oder Unzerlegbarkeit eines Stoffes zu bestimmen, so trat der ganze Elementbegriff bald sehr in den Hintergrund, während für den Organismus das Vorhandensein von Säuren und Laugen als das Massgebende angesehen wurde.

Die Schriften des Paracelsus geben auch Nachricht von seinen praktischen Kenntnissen. Sehr gross ist sein Wissen von den Metallen, die er nach dem Grade ihrer Duktilität (Ganz- und Halbmetalle) unterscheidet; er trennt Alaun und Vitriol, indem er lehrt, dass ersterer eine Erde und letzterer ein Metall enthält. Den Arzneischatz bereichert er durch die Einführung von Quecksilber-, Blei-, Eisen- und Antimonpräparaten, der Schwefelmilch und des Vitriols. Weiterhin versteht er auch, Pflanzensäfte durch Destillation zur Anwendung geeigneter zu machen.

Paracelsus' Stellung zur Alchemie ist nicht ganz klar. Einerseits scheint er an den Stein der Weisen zu glauben, auf der anderen Seite nennt er die Alchemisten Betrüger. Der Drang nach mystisch geheimnisvoller Betätigung kommt zum Ausdruck, wenn er die Chemie als eine der vier Säulen der Medizin bezeichnet und ihr die Philosophie, Astrologie und Tugend an die Seite stellt. Auch die Beziehungen, welche er zwischen den Stoffen und den Planeten anzugeben bestrebt ist, zeigen in ihm den Gehalt mittelalterlicher Tradition.

Die neue Lehre, welche die medizinische Wissenschaft auf eine ganz veränderte Grundlage zu stellen suchte, musste natürlich bei den zünftigen Aerzten auf einen grossen Widerstand stossen. Aber bei sehr vielen hatte auch wieder der gewaltige Eindruck des genialen Paracelsus einen unauslöschlichen Eindruck hinterlassen, und so stand Meinung gegen Meinung bald im schroffen Streite gegeneinander. Doch wenn

irgendwo so gilt in der geistigen Entwicklung das Recht des Wortes, dass der Kampf der Vater aller Dinge ist. Nur wo der Austausch verschiedener Ansichten jeden treibt, den Gegner durch Häufung neuen Materials zu seiner Ansicht zu bekehren, stellt sich von selbst der Fortschritt der Kenntnisse ein, der unabhängig davon, auf welche Seite der Sieg sich endlich neigt, die Wissenschaft weiter führt.

So musste auch der Kampf, der sich nach Paracelsus' Tode zwischen seinen Anhängern und Gegnern erhob, dazu beitragen, die Ansichten zu klären, Fehlerhaftes zu beseitigen und das Richtige immer deutlicher herauszustellen. Zunächst freilich war das Ergebnis der wissenschaftlichen Kontroversen gering, was an der Natur der Gegner lag. Die zünftigen Mediziner waren zwar sehr gelehrt und brachten ein gediegenes Wissen aus ihrer traditionellen Schule mit, aber sie waren von grösster Einseitigkeit und ohne jeden Drang des Verständnisses für etwas Neues; die Schüler des Paracelsus dagegen besaßen meist nur lückenhafte Kenntnisse, und vieles, was der Meister gelehrt, wurde durch falsche Auslegungen und Deutungen von ihnen verdorben. Der erste Schauplatz dieser Diskussionen lag in Deutschland; war doch auch von hier aus die neue Lehre verbreitet worden. Bald aber griff sie auf andere Länder über, und mit welcher Unduldsamkeit der Kampf geführt wurde, zeigt die Tatsache, dass 1566 das Parlament in Paris schliesslich den Anhängern des Paracelsus die Ausübung der Heilkunde verbot.

Gerade wegen seiner vermittelnden Rolle ist daher besonders erwähnenswert Andreas Libavius, der, in Halle geboren, zuerst als Arzt tätig war, dann aber zum Schulfach überging und 1616 als Rektor des Gymnasiums zu Koburg starb. Er ist noch ein überzeugter Anhänger der Lehre vom Steine der Weisen und vertritt auch die damals viel behandelte Auffassung von der Heilkraft des Aurum potabile, des trinkbaren Goldes. Andererseits erkannte er aber auch die Bedeutung mancher Lehren des Paracelsus und den grossen Zug seiner Ideen; das hinderte ihn freilich nicht, entschieden

gegen viele masslose und unrichtige Behauptungen aufzutreten, die Paracelsus' Schüler unter dem Schleier einer reichlich übertriebenen und mystischen Sprache zu verbreiten suchten, z. B. die Herstellung von Lebenselixieren, in denen Libavius die Gegenwart gewöhnlicher Substanzen erkannte. Ein praktischer Fortschritt war es, dass er zum ersten Male die Gase einzuteilen suchte, während man bis dahin nur ganz roh die Luft als das Gasförmige angesehen hatte. Wenn auch wider Willen trug er schliesslich zur Erschütterung der Metalltransmutationslehre bei, indem er die Gegenwart von Silber in Blei nachwies, während man sonst immer die Abscheidung eines verunreinigenden Metalles aus einem anderen als einen Beweis für die Metallumwandlung angesehen hatte. Auch ein von ihm verfasstes Lehrbuch „Alchymie 1595“ hat lange Zeit eine Rolle gespielt.

Den wichtigsten Fortschritt brachte Johannes Baptistus van Helmont, ein Mann, dessen vornehme Persönlichkeit diesen hervorragenden Geist zu einer der prägnantesten Erscheinungen in der Geschichte der Chemie macht. Zweifellos hat seine Wirksamkeit erheblich dazu beigetragen, das Ansehen chemischer Wissenschaft in weiten Kreisen zu erhöhen. Die wenig schöne Form, welche, wie erwähnt, zeitweise der Kampf der Anhänger und Gegner des Paracelsus angenommen hatte, ist unbeschadet der Aufrichtigkeit ihrer wissenschaftlichen Ueberzeugung doch auch darauf zurückzuführen, dass die meisten dieser Gelehrten mit dem grösseren Erfolge ihrer wissenschaftlichen Ansichten auch ihre soziale Stellung verbessern wollten oder sogar direkt ihre ganze Lebensexistenz darauf begründeten. Solche materiellen Interessen aber lagen van Helmont gänzlich fern. Aus vornehmem brabantischem Adelsgeschlechte stammend war van Helmonts Stellung durch Abkunft und Reichtum von vornherein über jede Deutung erhaben. Van Helmont wurde 1577 zu Brüssel geboren und ist daselbst 1644 gestorben.

Von theologischen und philosophischen Studien ausgehend wandte er sich später der Medizin zu. Schulgemäss

trieb er diese Wissenschaft zuerst im Sinne der galenischen Lehre, aber seine durchdringende kritische Neigung führte ihn über den Rahmen der Tradition hinaus; er begann, Paracelsus zu studieren und seine Auffassungen und Beobachtungen zu teilen und weiter zu bilden. Dass van Helmont noch an den Stein der Weisen glaubt, ist ein Beweis dafür, wie wenig unsinnig die theoretische Möglichkeit der Metallverwandlung ist. Häufig hat man gerade bei der Schilderung von van Helmont angeführt, wie seltsam es sei, dass derselbe Gelehrte, dessen scharfem Verstande wir so manche wichtige Erfahrungen verdanken, in vielen anderen Beziehungen phantastischen Angaben leicht Glauben geschenkt hat. Wer diesen Vorwurf gegen van Helmont erhebt, der vergisst, dass natürlich auch er ein Kind seiner Zeit war und in den meisten Dingen des Lebens ihre Anschauungen teilen musste. Historisch gerecht urteilt nur der, welcher die Leistungen und das Wesen eines Menschen aus den allgemeinen Grundlagen seiner Zeit zu verstehen sucht.

In allgemein theoretischer Hinsicht ist für die Chemie van Helmonts Ausspruch wichtig, dass ein Stoff sehr viele Verbindungen bilden kann, ohne seine eigentliche Natur zu verlieren, sondern dass er aus der Verbindung immer wieder abzuscheiden ist, eine Auffassung, die später in unserer chemischen Atomistik ihren deutlichsten Ausdruck gefunden hat. Merkwürdig für einen Mann, der den alchemistischen Annahmen gegenüber nicht ablehnend sich verhielt, ist weiterhin seine Angabe, dass kein Metall aus einem Salze entsteht, wenn es nicht schon vorher darin gewesen ist.

In experimenteller Hinsicht lassen sich van Helmonts grösste Verdienste in zwei Abteilungen gliedern. Erstens verdanken wir ihm die eigentliche Begründung der Lehre von den Gasen, nachdem schon Libavius hier als sein Vorläufer genannt worden war. Van Helmont kennt das Kohlendioxyd, Gas sylvester aut carbonum, und seine Eigenschaft, Flammen und Tiere zu ersticken; nicht scharf von

diesem getrennt aber doch einigermaßen unterschieden hat er das Schwefeldioxyd, das Ammoniak und rotbraune Gase (Stickoxyde). Allen diesen Verbindungen stellt er die brennbaren Gase gegenüber, und mit wie scharfem Geiste er die Eigenschaften dieser Stoffe erfasst, geht aus seiner Einteilung in Gase und Dämpfe hervor, eine Trennung, die bis in die Mitte des verflossenen Jahrhunderts in praktischer Geltung geblieben ist. Auch eine wichtige Beobachtung über die Verbrennung, dass nämlich die Luft ein kleineres Volumen bekommt, wenn ein Körper in ihr verbrennt, ist auf ihn zurückzuführen. Hatte man früher eigentlich nur die Luft als Repräsentanten dieser Art von Stoffen angeführt, die infolge Mangels einer Oberfläche der naiven Betrachtung unkörperlich erscheinen, so war durch van Helmont das Interesse auf eine ganze Klasse von solch feinen Substanzen hingelenkt worden, und die Bezeichnung „Gas“ stammt von ihm, der die Wichtigkeit dieser Forschungen voll durchschauend auch die Notwendigkeit einer allgemeinen Bezeichnung dafür erkennt. — Die zweite Art seiner Forschungen betrifft rein iatrochemische Probleme. Er sucht die Säfte des Organismus zu studieren, die Gärung zu untersuchen und die Verdauung in eine Reihe chemischer Vorgänge zu zerlegen. Pathologische Erscheinungen will er besonders durch Wirkungen von Säuren erklären, und die Ausdehnung seiner iatrochemischen Arbeiten bezeugt auch das Arzneibuch, das er geschrieben hat. Wie Paracelsus versucht auch van Helmont nicht, das Leben rein materialistisch zu erklären, sondern auch bei ihm spielen Lebenskräfte für das Wesen des Organismus eine massgebende Rolle; hat doch die Lehre einer Lebenskraft selbst für die Entstehung organischer Verbindungen noch bis ins neunzehnte Jahrhundert ihre Geltung bewahrt.

Mögen uns heute die einzelnen Ergebnisse der medizinisch-chemischen Untersuchungen van Helmonts weniger wichtig erscheinen als seine Beobachtungen über die Gase oder andere seiner chemischen Erfahrungen, die natürlich im einzelnen hier keine Erwähnung finden können, so ist doch

van Helmont die Tatsache zu danken, dass die Aerzte sich immer allgemeiner den iatrochemischen Ansichten anschlossen, und es ist selbstverständlich, dass die vielen Männer, welche jetzt chemisch zu forschen und arbeiten begannen, den Kreis bekannter Tatsachen immer mehr erweiterten und damit auch ein tieferes Verständnis chemischer Vorgänge anbahnten.

Die Kulmination der iatrochemischen Lehre vom Leben gibt Franz de le Boe Sylvius, geboren 1614 zu Hanau und gestorben 1672 in Leiden. Im Gegensatz zu seinen Vorgängern leugnet dieser die spiritualistischen Lebenskräfte vollständig und sieht alle Lebensprozesse als rein chemische Veränderungen an, die mit chemischen Mitteln zu bekämpfen oder zu befördern sind. Ist seine Auffassung der Analogie von Atmung und Verbrennung ein Ergebnis, in dem er seiner Zeit weit vorauselte, so muss man doch anderseits sagen, dass das tatsächliche Wissen, um das Leben rein chemisch zu erklären, selbst wenn man nur die der Chemie allein zugängliche vegetative Seite des Organismus ins Auge fasst, damals noch viel zu wenig ausgebildet war; grosse Erfolge waren hier unmöglich zu erringen, denn es fehlte überall an den notwendigen Voraussetzungen der chemischen Grundlagen dieser komplizierten Reaktionen. So musste die Iatrochemie in sich zusammenfallen. Die Anregungen, die sie gebracht hatte, waren gewaltig, das Mass einzelner Kenntnisse stieg erheblich in allen Teilen der Wissenschaft, aber ihr Endziel war wenigstens damals illusorisch. Das zeigen auch die Werke eines weiteren hervorragenden Iatrochemikers Otto Tachenius, der im einzelnen Neues bringt, aber dem Verständnis des Lebensvorganges nicht näherkommt als seine früheren Fachgenossen. Von chemischen Tatsachen, die er anführt, will ich nur eine hervorheben, weil sie vielleicht zum ersten Male die quantitative Seite einer Reaktion betont, nämlich seine Beobachtung, dass Blei bei der Verwandlung in Mennige um ein Zehntel des Gewichtes zunimmt. Auch seine Definition eines Salzes als einer Verbindung von Säure und Alkali ist höchst bemerkenswert.

In diese Zeit, die hier ganz allgemein als die Epoche der medizinischen Chemie charakterisiert worden ist, fällt auch die wissenschaftliche Arbeit einiger verdienter Gelehrter, die wesentlich in der Beobachtung rein chemischer Tatsachen von Bedeutung waren. Ich will diese hier kurz anführen, um ein Bild von einigen experimentellen Fortschritten der Chemie zu geben.

Der erste dieser Männer war Georg Agricola (1494 bis 1555). In der Gegend des sächsischen Bergbaus lebend, besass er bedeutende metallurgische und chemisch-technische Kenntnisse. Er beschreibt das Rösten der Erze, das Reinigen des Kupfers, das Aussaigern des Silbers aus Kupfer und Eisen mittels Blei, die Gewinnung von Quecksilber, Antimon und Wismut. Die technische Darstellung von Salpeter, Kochsalz, Alaun und Vitriol ist ihm bekannt. Hervorzuheben sind seine genauen und klaren Beschreibungen von Methoden und Apparaturen; die Probierkunst, das Untersuchen der Erze in der Kapelle sind ihm geläufige Massnahmen. Auch für die Mineralogie ist Agricola von hoher Bedeutung.

Der zweite dieser praktischen Chemiker ist Johann Rudolph Glauber (1604—1668), dessen Name im Glaubersalz (*Sal mirabile Glauberi*) sich bis heute erhalten hat. Er erwarb sich grosse Verdienste um die Darstellung von Salz- und Salpetersäure sowie ihrer Salze. Er stellte Sulfate und Chloride her und suchte ihre Zusammensetzung auf analytischem Wege sicher zu stellen. Die Gewinnung der Essigsäure bei der Holzdestillation ist ihm bekannt, und wichtig sind seine Arbeiten über Glasfabrikation, Farb- und Beizstoffe. Auch der Metallurgie und der Einführung neuer Heilmittel dienten seine chemischen Kenntnisse.

Zuletzt sei noch Bernhard Palissy als einer der vorurteilsfreiesten Experimentatoren jener Zeit genannt, dessen Untersuchungen hauptsächlich der Entwicklung der Keramik gewidmet waren.

V. Die moderne Chemie.

Alchemie und Iatrochemie hatten die Ziele nicht erreichen können, welche sie sich gesteckt hatten. Aber bei den Arbeiten, welche diesen Zwecken gedient hatten, war ein so grosses tatsächliches Material über die Stoffe zusammengetragen worden, dass das Interesse an diesen die Grundlage für eine selbständige Wissenschaft darbieten musste. Es war naheliegend, dass man all die Körper und all die Umsetzungen, die man kennen gelernt hatte, weiter untersuchte, auch nachdem es klar geworden war, dass weder die Kunst Gold zu machen noch die Erklärung des Lebens in absehbarer Zeit zu verwirklichen sein würden. Und so trat allmählich deutlich die Bestimmung der Chemie als derjenigen wissenschaftlichen Disziplin hervor, wie wir sie noch heute kennen, als die Lehre von den stofflichen Mannigfaltigkeiten der sinnlichen Welt und von den Gesetzen, nach denen sich stoffliche Veränderungen vollziehen. Diese Aufgaben, die in der Alchemie und Iatrochemie nur als Mittel zur Erreichung bestimmter anderer Ziele in Betracht gekommen waren, wurden jetzt Selbstzweck der wissenschaftlichen Arbeit.

Die neue Richtung entspricht auch vollständig dem kritisch-realistischen Zuge, welcher seit dem Beginn des sechzehnten Jahrhunderts die Menschen beherrscht, und den wir bereits als die Grundlage der Iatrochemie hervorgehoben haben. Daher kommt es, dass nicht nur die Chemie sondern auch ihre Schwesterwissenschaft, die Physik, damals eine Blütezeit erlebte. Die Namen Kepler, Gallilei, Guericke, Toricelli beweisen den grossen Aufschwung, der hier umgestaltend auf das ganze Leben wirkte. Der Physik kam vor der Chemie zugute, dass es möglich war, schon in jener Zeit manche ihrer Teile auf mathematischen Boden zu stellen, und bei ihr nehmen die Versuche bald die Gestalt messender Experimente an. So weit war die Chemie noch

nicht; aber die Bedeutung des Experimentes gewinnt auch bei ihr an ausschlaggebendem Werte, und immer mehr tritt die zufällige Beobachtung zurück hinter der zweckmässigen Anordnung bestimmter Versuche, womit der Realismus der Erscheinungen und ihre Anerkennung zur Prüfung von Ansichten und Theorien dauernd an Wichtigkeit gewinnt.

Es ist leicht verständlich, dass die erste Zeit dieser chemischen Forschung mit der Untersuchung von Eigenschaftserscheinungen und -veränderungen ausgefüllt ist. Immer sind die Qualitäten der sinnlichen Beobachtung näher liegend als die Mengenverhältnisse, die nur mittels besonderer Apparaturen wahrgenommen werden können. Freilich ist das zur Messung der Mengen dienende Instrument, die Wage, schon lange bekannt, aber die Chemiker der Periode, die wir hier zunächst schildern, sind in solchem Maße mit der Wichtigkeit der Qualitätsuntersuchung beschäftigt, dass sie die Wage nur benutzen, wenn es sich darum handelt, die besten Mengenverhältnisse anzugeben, um einen Stoff darzustellen; die Messung der stofflichen Menge in systematischer Wertung für das Verständnis chemischer Vorgänge blieb einer späteren Periode vorbehalten. Das ist der Grund, weshalb man den ersten Abschnitt der Entwicklung der modernen Chemie als das Zeitalter der qualitativen Forschung bezeichnet.

A. Epoche der qualitativen Forschung.

Die erste grosse Persönlichkeit, die uns hier gegenübertritt, ist Robert Boyle. Ebenso wie van Helmont hatte auch ihn das Geschick durch vornehme Abkunft und günstige Vermögensverhältnisse in die Lage gesetzt, allein seinen Neigungen zu leben, und fern blieben ihm jene äusseren Wirkungen und Hemmungen, welche bei den meisten Menschen im Kampfe ums Dasein so viele Kräfte verzehren. Er wurde 1626 als siebenter Sohn des Grafen von Cork zu Youghall in Irland geboren und starb 1691 in London. Seine Gestalt weckt in uns die seltsamsten Gefühle. Denken wir nur an

Boyles naturwissenschaftliche Schriften, so erscheint er als ein glänzender Experimentator, als ein Mensch von abgeklärter Ruhe und anspruchsloser Sachlichkeit. Aber in ihm lebte noch eine andere Welt. Von Natur aus schwermütig hatte ihn der Zweifel an manchen theologischen Lehrsätzen beinahe bis zum Selbstmord getrieben, und mühsam suchte er seine Gewissensqualen dadurch zu beseitigen, dass er einen grossen Teil seines Vermögens für wohltätige Stiftungen und Missionszwecke opferte. So ergänzte er seinen gestörten Glauben durch werktätige Liebe, und wenn ihm dies auch bis zu einem gewissen Grade half, so hat er doch das Geschick vieler grosser Geister geteilt, durch einen Zwiespalt des Gemütes des inneren Glückes zu entbehren.

Von höchstem Interesse ist für uns zunächst die Ansicht, welche er von der Chemie als Wissenschaft zu klarem Ausdrucke bringt. Niemals vorher ist es so einwandfrei gesagt worden, dass die Chemie eine selbständige Experimentalwissenschaft ist, wie in seinem Preliminary discourse: „Die Chemiker haben sich bisher durch enge Prinzipien, die der höheren Gesichtspunkte entbehren, leiten lassen. Sie erblickten ihre Aufgabe in der Bereitung von Heilmitteln, in der Extraktion und Transmutation der Metalle. Ich habe versucht, die Chemie von einem ganz anderen Standpunkte aus zu behandeln, nicht wie dies ein Arzt oder Alchemist, sondern ein Philosoph zu tun hat. Ich habe hier den Plan einer chemischen Philosophie aufgezeichnet, die, wie ich hoffe, durch meine Versuche und Beobachtungen vervollständigt werden wird. Läge den Menschen der Fortschritt der wahren Wissenschaft mehr am Herzen als ihre eigenen Interessen, dann könnte man ihnen leicht nachweisen, dass sie der Welt den grössten Dienst leisten würden, wenn sie alle ihre Kräfte einsetzten, um Versuche anzustellen, Beobachtungen zu sammeln und keine Theorie auszusprechen, ohne zuvor die darauf bezüglichen Erscheinungen geprüft zu haben.“

Ein Mann, der diese Auffassung so bewusst vertrat, musste in jener Zeit damit beginnen, dass er eine Revision

der geltenden Theorien durchsetzte, und das geschah auch zunächst für die Kenntnis der Elementenlehre. Boyle verstand es, zu zeigen, dass weder die Aristotelischen noch die alchemistischen Elemente so umfassende gemeinsame Eigenschaften besaßen, dass man sie als Grundstoffe der gesamten körperlichen Umwelt ansehen konnte. Die bereits in der iatrochemischen Zeit beginnende kritische Prüfung der Frage nach den Elementen findet bei Boyle ihren Abschluss; denn die von ihm vertretene Ansicht, dass Elemente diejenigen Stoffe sind, welche wir nicht weiter zerlegen können, hat bis in die Jetztzeit ihre Geltung bewahrt. Diese Definition ist ein Resultat der empirischen Erfahrung, die wir den Jahrhunderte lang fortgesetzten vergeblichen Versuchen zur Metallumwandlung durch die Alchemisten verdanken, und Boyle fasste dieses Ergebnis in synthetischem Sinne zusammen. Gleichzeitig wurde der materielle Charakter der Elemente in vollstem Sinne betont; nicht wie früher konnte jetzt mehr daran gedacht werden, Qualitäten als die Prinzipien der Körper anzusehen, sondern die Elemente wurden in deutlichster Weise Grundstoffe, aus denen sich die anderen stofflichen Gebilde zusammensetzen. Wir finden Boyles durchdringende Beobachtungskraft und seine Begabung zur Erkennung von wesentlichen und unwesentlichen Erscheinungen darin wieder, dass er bereits die Unterscheidung zwischen chemischen Verbindungen und mechanischen Gemengen macht. Zur chemischen Verbindung gehört die Wirkung einer chemischen Verwandtschaft, und klar erkennt Boyle wiederum den sehr anschaulichen Begriff der Wahlverwandtschaft, dass die Umsetzung einer Verbindung dann erfolgen kann, wenn ein neuer Stoff hinzutritt, der zu einem Bestandteile der Verbindung eine grössere Verwandtschaft besitzt, als die Bestandteile der ursprünglichen Verbindung untereinander zeigen. Das Wesen der chemischen Verbindung sucht Boyle atomistisch zu begründen, indem er lehrt, dass kleine Korpuskuli der Elemente bei Vereinigungen und Zersetzungen zusammentreten oder sich trennen.

Im ganzen genommen sind diese allgemeinen Anschauungen, wie sie in Boyles Schriften vorliegen, so modern, dass ohne weiteres zu sehen ist, wie sich durch eine einfache Entwicklung daraus noch heute gültige Lehrmeinungen ergeben mussten.

In praktischer Beziehung verdanken wir Boyles glänzender Experimentierkunst sehr grosse Fortschritte. Zuerst sind seine Untersuchungen über die Gase zu erwähnen. Nur etwa 50 Jahre nach van Helmont, dem Begründer der Lehre von den Gasen, folgen Boyles Studien darüber; doch der Unterschied sowohl in der Arbeit selbst als in der Beschreibung der Ergebnisse ist ganz gewaltig. Boyle suchte physikalische Beziehungen am gasförmigen Zustande, und er bediente sich dabei bereits der Messung des funktionellen Zusammenhanges verschiedener Eigenschaften; so findet er 1660 das nach ihm benannte wichtige Gesetz, dass Volumen und Druck der Gase umgekehrt proportional sind. Wenn er dann zu chemischen Beobachtungen übergeht, herrscht die qualitative Seite natürlich vor; aber was kennt Boyle nicht schon alles von Atmung und Verbrennung! Er weiss, dass die Luft einen Bestandteil enthält, der für Atmung und Verbrennung notwendig ist, dass die Metalle bei der Kalzinierung (Oxydation) an Gewicht zunehmen, und dass der Kalk spezifisch leichter ist als das Metall. Er weist nach, dass bei der Verkalkung von Blei ein Teil der Luft verschwindet, und dass im luftleeren Raume Schwefel nicht verbrennen kann. Kurz hier werden einwandfrei eine Reihe von Erscheinungen zusammen beschrieben, die für unser Gefühl die moderne Sauerstofftheorie der Verbrennung und Atmung so nahe legen, dass wir uns eigentlich wundern, dass Boyle nicht den Sauerstoff entdeckt und die richtige Verbrennungstheorie ausgesprochen hat. Aber so weit waren damals die chemischen Erfahrungen noch nicht, und wir dürfen nicht vergessen, dass die geschilderten Tatsachen, in denen unser Blick auf Grund unserer erlernten Kenntnisse sofort das Gemeinschaftliche sieht, für Boyle und seine Zeitgenossen nur einzelne und unzusammenhängende Erscheinungen waren.

Von weiteren chemischen Fortschritten durch Boylesche Arbeiten will ich hervorheben, dass er Säuren und Basen definiert in Bezug auf Veränderung von Pflanzenfarben, dass er den Unterschied zwischen fixen und flüchtigen Alkalien macht, und dass er die Phosphorsäure entdeckt. Weitere Beobachtungen über physiologisch-chemische Probleme, Heilmittel, technische Fragen wie die Salmiakdarstellung, die Scheidung der Metalle, die Darstellung von Farben, Glasflüssen und Beizen zeigen die umfassende Weite seines Arbeitsgebietes. Auch ist Boyle der Begründer der heute hauptsächlich gebrauchten Analyse auf nassem Wege, während man früher die Stoffe wesentlich nur im trockenen Zustande geprüft hatte. Manche der von ihm eingeführten Reaktionen, z. B. die Fällung von Chlor durch Silber, von Sulfat durch Kalk oder die Nebelbildung mit Säure zur Erkennung von Ammoniak werden noch heute benutzt.

Die Schilderung dieser Ergebnisse liefert uns nicht nur ein Bild von der Bedeutung Boyles, sondern gibt überhaupt einen ungefähren Ueberblick über den Stand der chemischen Kenntnisse jener Zeit. Damals begannen wissenschaftliche Ergebnisse sich auch in derselben Weise zu verbreiten, wie es noch heute üblich ist, nämlich durch Veröffentlichung in periodisch erscheinenden wissenschaftlichen Zeitschriften, die in erster Linie von gelehrten Gesellschaften herausgegeben wurden. So war in London 1663 die Royal Society gegründet worden, als deren Präsidenten wir 1680 Boyle finden. In den von ihr herausgegebenen Philosophical Transactions beginnt sich ein modernes wissenschaftliches Leben abzuspielen. In anderen Ländern entstanden ähnliche Gesellschaften mit wissenschaftlichen Berichten, so in Deutschland die Hallenser Academia Caesareo-Leopoldina, die schon 1672 durch ein kaiserliches Privileg geschützt wurde, nachdem sie ohne dieses seit 1651 bestand. Durch eine solche Art der Publikation wurden wissenschaftliche Resultate in kurzer Darstellung schnell allgemein bekannt, und erst jetzt

wurde der Zusammenhang der wissenschaftlichen Arbeit möglich, der ein charakteristisches Zeichen des allgemeinen Kulturfortschrittes ist.

Ungemein zahlreich sind die neuen Tatsachen und Erfahrungen, welche die folgenden Jahrzehnte bringen. Johann Kunkel (1630—1702) in Holstein und Schweden untersucht die zweckmässige Darstellung des Phosphors, der 1669 von dem Hamburger Apotheker Brand entdeckt worden war und dessen Eigenschaft, im Dunklen zu leuchten, damals das grösste Aufsehen in weiten Kreisen erregt hatte, wohl ebenso wie heute die seltsamen Fähigkeiten des Radiums das Publikum interessieren. Wilhelm Homberg (1652—1715) beschreibt die Borsäure, und seine Untersuchung darüber, wie viel von verschiedenen Säuren sich mit einer bestimmten Menge Lauge verbinden kann, bedeutet den ersten schüchternen Anfang der Stöchiometrie. Nicolaus Lemery (1645 bis 1715) bringt in seinem *Cours de Chymie* 1675 zum ersten Male die Einteilung in mineralische, vegetabilische und animalische Chemie, woraus sich die noch jetzt gültige Zweiteilung in organische und anorganische Chemie entwickelt hat. Interessant ist auch sein Bestreben, den verschiedenen Geschmack der Säuren und Basen auf eine abgespitzte oder kolbige Gestalt der Atome zurückzuführen, wie denn überhaupt die Form der Atome damals mehrfach zur Erklärung chemischer Wirkungen der einzelnen Körper dienen sollte. Auch der berühmte Holländer Hermann Boerhave (1668 bis 1738) hat durch seine klaren Ansichten sowie sein Lehrbuch *Elementa chemiae* 1732 für den Fortschritt unserer Kenntnisse kräftig mitgewirkt.

Den grössten Einfluss auf die Entwicklung chemischer Forschungen aber hatte in jener Zeit eine Theorie, welche sich bemühte, das Wesen der Verbrennung und Atmung in einer einheitlichen Weise zu erklären und die unter dem Namen der Phlogistontheorie dem chemischen Leben des achtzehnten Jahrhunderts seinen Charakter gegeben hat. Andeutungen dieser Theorie finden wir schon bei Johann

Joachim Becher (1635—1682), ihre Ausführung und Begründung aber ist das Verdienst von Georg Ernst Stahl. Ein ruhiges und würdiges Leben bietet den Rahmen für die Wirksamkeit dieses hervorragenden Mannes. Geboren 1660 zu Ansbach, studierte er in Jena Medizin und wurde schon in jungen Jahren, 1687, Hofmedikus des Herzogs von Weimar. Dort begründete er seinen Ruf als hervorragender Arzt und wurde 1694 zum Professor der Medizin in Halle ernannt; 1716 siedelte er als Leibarzt des Soldatenkönigs Friedrich Wilhelm I. nach Berlin über. Unter den Persönlichkeiten dieses sonst den Gelehrten wenig holden Hofes hebt sich sein Bild hell ab als das eines unermüdlichen Forschers, der mitten in den vielen Kleinlichkeiten des Lebens niemals den Sinn und Drang für Wahrheit und Wissenschaft verlor. Ein schwerer Verlust für den geistigen Kreis Norddeutschlands war es, als Stahl 1734 starb. Sein Beispiel zeigt, dass auch damals noch sehr vielfach Mediziner die Bearbeiter chemischer Wissenschaft waren; aber deutlich trennen sich diese Gelehrten von den Vertretern des iatrochemischen Zeitalters; denn klar tritt es bei Stahl und anderen hervor, dass Medizin und Chemie trotz ihrer gemeinschaftlichen naturwissenschaftlichen Grundlagen nebeneinander stehende selbständige Wissenschaften sind, und weit entfernt sind diese Männer von dem besonders für jene Zeiten vollständig aussichtslosen Versuche, die Medizin als eine Art angewandter Chemie aufzufassen.

In der Phlogistontheorie wird klar erkannt, dass all die Vorgänge, die wir heute als Verbrennungen, Metalloxydationen (Metallverkalkungen) und Atmungsvorgänge bezeichnen, in ihrem Chemismus identische Vorgänge sind. Gemeinschaftlich muss also für sie alle auch die Erklärung sein, und Stahl nimmt an, dass bei Verbrennung, Atmung und Verkalkung der sich verändernde Körper einen feinen Stoff, das sog. Phlogiston, verliert. Dass bei Atmung und Verbrennung etwas verschwindet, ist ja eine Vorstellung, die durch den Atemhauch und die Flamme der Beobachtung un-
gemein nahe gelegt wird. Deutlich erklärt weiter Stahl,

dass es den hier ins Auge gefassten Vorgängen, die wir jetzt Oxydationen nennen, entgegengesetzte gibt, die Reduktionen, welche Stahl in konsequenter Weise auch umgekehrt durch Aufnahme von Phlogiston veranschaulicht. Die grosse Bedeutung der Phlogistontheorie und ihr noch heute gültiger Wert liegt darin, dass sie die unzähligen Prozesse der Oxydation und Reduktion, von denen die typischen Atmungen und Verbrennungen immer im Mittelpunkt des Interesses stofflicher Veränderungen gestanden hatten, als gleichartige oder gegenläufige Abwandlungen zusammenfasst. Freilich gestaltet sich diese Zusammenfassung gerade umgekehrt, wie wir jetzt diese Vorgänge verstehen:

Stoff + Sauerstoff = Oxydation

Oxyd — Sauerstoff = Reduktion.

Dagegen erscheinen die Verhältnisse nach Stahl:

Stoff — Phlogiston = Oxydation

Oxyd + Phlogiston = Reduktion.

In quantitativer Hinsicht laufen die heutige und die Stahlsche Erklärung völlig entgegengesetzt. Bei Oxydationen nimmt das Gewicht zu, bei Reduktionen ab, während es nach Stahl umgekehrt sein sollte. Aber in qualitativer Beziehung sieht man, dass Stahl vollständig der modernen Lehre vorgearbeitet hat. Dass die quantitative Seite des Vorganges vernachlässigt wurde, entspricht, wie vorher geschildert worden ist, dem ganzen damaligen Stande chemischer Arbeit, und es ist in dieser Hinsicht interessant, dass Stahl — wie ja auch schon Boyle vor ihm — die bei der Verkalkung der Metalle erfolgende Gewichtszunahme kennt, aber sie nur als einen Nebenumstand betrachtet, der für das Wesen der Reaktion unberücksichtigt bleibt, ein Beweis für die zuerst merkwürdig anmutende Tatsache, dass die richtige Bewertung bekannter Beobachtungen erst erlernt werden muss. — Das Phlogiston ist ein unbekannter Stoff, und Stahl äussert sich nicht ausführlicher über ihn. Wir werden sehen, dass man später (vgl. S. 42) versucht hat, sich spezielle Vorstellungen darüber zu bilden.

Noch in einer anderen Beziehung sind Stahls theoretische Arbeiten hervorzuheben. Er beschäftigte sich auch mit dem Grade der chemischen Verwandtschaft und suchte demselben näher zu kommen, indem er die Fällung von Salzen durch Metalle beobachtete, wodurch er eine Reihenfolge der Verwandtschaftsgrössen geben konnte (vgl. S. 52). Diese Art der Untersuchung von chemischen Affinitäten, die wir heute, weil sie nur einen Faktor der chemischen Verwandtschaft wirklich berücksichtigt, für überholt halten, hat doch gewiss einen praktischen Wert, und wir finden, dass im achtzehnten und auch noch im Beginne des neunzehnten Jahrhunderts solche Affinitätstabellen mit Vorliebe aufgestellt wurden; besonders die von Geoffroy (1672—1731) angegebenen Tabellen haben lange eine grosse Rolle gespielt.

Im Lichte der Phlogistontheorie wurden all die zahlreichen Tatsachen gedeutet, die im Laufe des achtzehnten Jahrhunderts weiter bekannt wurden. Nur vereinzelte Stimmen schliessen sich nicht unbedingt dieser Auffassung an, wie Friedrich Hoffmann (1660—1742), der in Halle als Professor der Medizin wirkte und neben der Phlogistontheorie betonte, dass ein Metallkalk beim Uebergang in Metall etwas verliert, eine Anschauung, die aber unbeachtet blieb. Der Name dieses Forschers lebt noch heute in den Hoffmannstropfen fort, und seine Einteilung der Mineralwässer in Bitterwässer, alkalische und eisenhaltige Wässer zeigt die richtige Erkenntnis ihrer Wirkungsmöglichkeit. Auch seine Untersuchungen über Alaunerde, Bittererde und Kalk, die man für identisch hielt, bringen interessante Resultate.

Bekannt ist die Berliner Schule, die sich an Stahl anschliesst. Hervorgehoben seien Caspar Neumann (1683 bis 1737), Johann Theodor Eller (1689—1760), welcher Löslichkeiten untersucht und findet, dass eine mit einem Salze gesättigte Lösung noch in der Lage ist, ein anderes Salz aufzunehmen, Johannes Heinrich Pott (1692—1777), der die Bernsteinsäure studiert und den Chemismus der Porzellanfabrikation aufzuklären bemüht ist, und Andreas Sigis-

mund Marggraf (1709—1782), dessen analytische Untersuchungen auf nassem Wege grosse Bedeutung besitzen, der Studien über Natron ausführt und den Zucker in der Runkelrübe auffindet.

Die französische Schule wird repräsentiert durch Johann Hellot (1685—1765), der als technischer Chemiker zahlreiche Verbesserungen der Porzellanfabrikation, der Färberei und Beizerei angibt und über die Darstellungsmethoden von Berliner Blau und Aether berichtet, Heinrich Ludwig Duhamel de Monceau (1700—1781), der die Unterscheidung von Natron und Kali lehrte und über Aether, Aetzkalk und Salmiak gearbeitet hat, und Peter Josef Macquer (1718—1784), der in grossem Maßstabe Untersuchungen über Salzlöslichkeiten in Alkohol, über Glasbereitung, arsenige Säure und Farbstoffe ausführte.

Den Höhe- und Schlusspunkt der phlogistischen Chemie bilden einige englische und skandinavische Chemiker, deren Arbeiten eine überraschende Fülle neuer Tatsachen und Gesichtspunkte ans Licht bringen.

Ausser dem verdienstvollen Josef Black (1728—1799, vgl. S. 53) ist hier zuerst zu nennen Heinrich Cavendish (1731—1810 in London), der Entdecker des Wasserstoffs, der dieses leichteste und brennbare Gas genau studierte. Da sehr viele Oxyde durch Wasserstoff in Metalle verwandelt werden, glaubte man nun in diesem Stoffe das Phlogiston selbst dargestellt zu haben, während andere Gelehrte aus demselben Grunde die Kohle für fast reines Phlogiston hielten. Die Leichtigkeit des Wasserstoffs führte Cavendish zur Kenntnis und Prüfung der spezifischen Gewichte der Gase überhaupt, was ihn auch zu einem genaueren Studium des Kohlendioxyds veranlasste, dessen Bildung bei Gärung und Verwesung von ihm erkannt wurde. 1783 führte Cavendish die quantitative Analyse der Luft aus, wobei er zeigte, dass diese überall und zu jeder Zeit dieselbe Zusammensetzung besitzt. Er stellt fest, dass Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht, dass salpetrige Säure

aus Stickstoff und Sauerstoff gebildet wird, und dass dieselben Elemente auch in der Salpetersäure vorhanden sind. Die quantitative Untersuchung dieser Verhältnisse hat den Sturz der Phlogistontheorie herbeiführen helfen, aber Cavendish, der sich seit 1790 anscheinend von jeder produktiven wissenschaftlichen Betätigung abgewandt hatte, ist bis zum Schluss seines Lebens ein Anhänger der Lehre vom Phlogiston geblieben.

In einem eigenartigen Gegensatze zu dem vornehmen, ruhig und bedachtsam arbeitenden und forschenden Cavendish steht der temperamentvolle, geniale aber unduldsame und hastige John Priestley, der 1733 geboren wurde und sich zuerst theologischen Studien zuwandte. Nachdem er als Gesellschafter reicher Engländer mehrfache Reisen nach dem Kontinente unternommen hatte, finden wir ihn als Prediger in Birmingham, das er aber fluchtartig verlassen musste, da er in der guten Gesellschaft als Anhänger der französischen Revolution Verdacht erregte. 1795 wanderte er nach Nordamerika aus und ist dort 1804 gestorben. Die Zahl seiner hinterlassenen Schriften ist sehr gross und umfasst zahlreiche Gebiete; theologische, metaphysische, politische und naturwissenschaftliche Traktate, Bücher und Abhandlungen liegen von ihm vor, und auch von den naturwissenschaftlichen ist nur ein Teil chemischen Inhalts; auf diesen aber beruht jedenfalls seine historische Bedeutung.

Vor allem sind die Gase Gegenstand seiner Untersuchungen, und bei seinen Arbeiten benutzt er als wichtigen Apparat die pneumatische Wanne in der Form, wie sie noch heute im Gebrauch ist. Am 1. August 1774 stellte er durch Erhitzen von Quecksilberoxyd den Sauerstoff dar — den auch Scheele bereits kurz vorher entdeckt hatte — und er beobachtete seine glänzende Wirkung und Wichtigkeit für Atmung und Verbrennung, ohne allerdings für die Erklärung dieser Vorgänge den Boden der Phlogistontheorie zu verlassen. Seiner scharfen Beobachtung entging auch nicht der Kreislauf des Sauerstoffs in der Natur, indem er

die Abgabe des Sauerstoffs durch die Pflanzen erkannte. Weiter folgen andere Entdeckungen über die Gase; er berichtet 1776 über das Stickoxydul, 1799 über das Kohlenoxyd, 1775 über das Schwefeldioxyd, 1774 über den Chlorwasserstoff, in demselben Jahre über Ammoniak und endlich über Siliziumfluorid. Seine Beschäftigung mit elektrischen Erscheinungen führte ihn zu der Beobachtung, dass Luft beim Durchschlagen eines elektrischen Funkens eine Säure liefert und Ammoniak dabei zersetzt wird. So zahlreich und mannigfaltig Priestleys Entdeckungen sind, so steht er doch an Exaktheit hinter Cavendish zurück, und die Benutzung seiner Beobachtungen zur Vertiefung unserer allgemeinen chemischen Kenntnisse erfolgte nicht durch ihn, sondern von anderer Seite.

Zu gleicher Zeit wirkte in Schweden Torbern Bergman (1735—1784), ein ungemein vielseitiger Gelehrter, der auch in der Mathematik, Physik, Botanik und Mineralogie gleich gut beschlagen war. Ihm verdanken wir die für die Folgezeit ungemein wichtige Vervollständigung der analytischen Methoden auf nassem Wege, welche sich derart verfeinerten, dass sie zur Ausführung quantitativer Analysen geeignet wurden. Er suchte auch das Lötrohr allgemein einzuführen und bildete die analytischen Prüfungen mit Borax, Soda und Phosphorsalz aus. Einzeluntersuchungen über die Unterscheidung von Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl, über die Erkennung von Bleiweiss als eines kohlen-sauren Bleis, über die Zusammensetzung des Meerwassers geben den Gegenstand von Problemen wieder, die ihn verschiedentlich beschäftigten. Eine grosse Rolle hat auch seine Lehre von der chemischen Verwandtschaft gespielt, indem er — ähnlich wie schon andere vor ihm — von mathematisch-physikalischen Erfahrungen ausgehend die Vorstellung zu begründen versuchte, dass chemisch reagierende Stoffe sich wie mechanische Massen verhalten, die von zwei entgegengesetzt gerichteten Kräften angegriffen werden, und dass der grösseren von ihnen gemäss der Vorgang verläuft. Bis zur Durchführung des Massen-

wirkungsgesetzes im neunzehnten Jahrhundert hat diese Auffassung als die vornehmste Theorie der chemischen Affinität gegolten.

Bei weitem am fruchtbarsten ist die Lebensarbeit von Carl Wilhelm Scheele gewesen, dem wir als einer der herrlichsten Gestalten unserer Wissenschaft unsere innigste Verehrung schulden. Gleich ausgezeichnet war Scheele durch die reichsten Gaben des Herzens und Gemütes wie begnadet durch das geniale Talent des grossen Entdeckers. Eng begrenzt spielte sich sein äusseres Leben ab, aber ein heiliges Feuer gab ihm gewaltige innere Kraft. „Es ist ja nur die Wahrheit, die wir wissen wollen,“ schreibt er, „und welche Freude bereitet es nicht, sie erforscht zu haben!“ Sein Elternhaus stand in Stralsund, das damals noch zu Schweden gehörte, wo er am 9. Dezember 1742 geboren wurde, und im Alter von 15 Jahren trat er als Lehrling bei dem Apotheker Bauch in Gothenburg ein. Einige veraltete Lehrbücher wurden hier seine besten Freunde, aber mehr als aus ihnen lernte er durch unablässiges Experimentieren, wodurch er sich die Reaktionen und Eigenschaften der Stoffe ganz zu eigen machte und Schärfe und Klarheit der Beobachtung aufs äusserste steigerte. Als Apotheker arbeitete er dann in Malmö, Stockholm und Upsala, und stets kann er von seinen eigentlichen Berufspflichten nur kurze Stunden abgewinnen, um wissenschaftliche Studien zu machen. Erst als er 1775 die selbständige Leitung einer Apotheke in Köping übernahm, verbesserten sich seine Arbeitsbedingungen etwas; aber nicht lange durfte er sich dieser Schaffensperiode freuen, denn schon 1786 setzte der frühe Tod seinem Wirken ein Ziel.

In einem krassen Gegensatze zu diesem unscheinbaren äusseren Lebenslaufe steht der ungeheure Reichtum seiner wissenschaftlichen Erfolge, bei deren Aufzählung es kaum glaublich erscheint, dass all die uns heute so bekannten Stoffe erst vor rund 140 Jahren und von einem Manne entdeckt worden sind. Bei seinen Arbeiten über die Pflanzensäuren fand er oder untersuchte genauer die Weinsäure, Kleesäure,

Aepfelsäure, Zitronensäure, Gallussäure; von animalischen Säuren beschreibt er die Harnsäure und Milchsäure. Diese grossen Resultate waren ihm dadurch möglich, dass er zum ersten Male konsequent die Methode ausführte, die Kalziumsalze zur Erkennung und Trennung von Säuren zu benutzen. Er entdeckte das Glyzerin, das er aus Fetten durch Bleioxyd abschied, von anorganischen Säuren die Wolfram- und Molybdänsäure und isolierte die arsenige Säure. Bei seinen Arbeiten über Braunstein fand er das Mangan, das Chlor und etwas vor Priestley den Sauerstoff, den er ausserdem noch aus Quecksilberoxyd und Salpeter darstellte. Er entdeckte das Baryum, dessen Salze er dann als Reagenzien für Sulfate verwendete, stellte zuerst die Blausäure aus Berliner Blau her und gewann auch aus Flußspat ein Gas von überraschenden Eigenschaften. Man kann wohl sagen, dass kein Chemiker vorher oder nachher an Zahl und Wichtigkeit der tatsächlichen Entdeckungen mit Scheele verglichen werden kann.

B. Epoche der quantitativen Forschung.

War naturgemäss zuerst das Interesse der Chemiker ausschliesslich auf die Qualität der stofflichen Gebilde gerichtet, so musste allmählich auch die Messung als Methode der Forschung in Gebrauch kommen, sobald der Umkreis der chemischen Kenntnisse eine gewisse Weite erreicht hatte. Das war im letzten Viertel des achtzehnten Jahrhunderts infolge der eben geschilderten Entdeckungen der Fall. Bezeichnenderweise ist der Mann, der die Bedeutung der quantitativen Beziehungen in der Chemie erkannte und durchführte, nicht eigentlich von der Chemie ausgegangen, sondern von der Physik, bei der die Bearbeitung von Messungsergebnissen schon seit langer Zeit den Gang der Wissenschaft bestimmte. Vielleicht war es auch für jemanden, der die stofflichen Erscheinungen nicht ausschliesslich durch die Brille der Phlogistontheorie zu sehen gelernt hatte, leichter, den quantitativen Ge-

sichtspunkt für chemische Probleme zum Ausdruck zu bringen, als für einen schulgerechten Chemiker, der in einer bestimmten Doktrin erzogen die hohe Bedeutung der unquantitativen Phlogistontheorie besser verstand als der physikalische Nichtchemiker. Wie dem im einzelnen auch sei, die Umgestaltung der chemischen Forschung zur quantitativen Wissenschaft ist unauflösbar verbunden mit dem Namen von Antoine Laurent Lavoisier.

Lavoisier gehört zu den glänzendsten Persönlichkeiten, welche die Geschichte der Wissenschaften kennt. Er ist gleich ausgezeichnet als Experimentator wie als Beobachter, und die Art, wie er seine Ergebnisse deutet, ist so klar und umfassend, dass die Nachwelt kaum Gelegenheit gehabt hat, an den Hauptteilen seiner Anschauungen Veränderungen oder Verbesserungen vorzunehmen. Sein Charakter mag nicht immer einwandfrei gewesen sein, seine wissenschaftliche Arbeit aber ist über jedes Lob und jeden Tadel erhaben.

Lavoisier ist gewiss nicht der erste gewesen, der die Sauerstofftheorie der Verbrennung ausgesprochen hat. Schon in alten chinesischen Schriften finden wir Andeutungen dieser Lehre, schon Leonardo da Vinci (1452—1519) scheint ähnliches geahnt zu haben. Und später haben zweifellos verschiedene, Mayow (1645—1679), Rey (gest. 1645), Lomonossow (etwa 1711—1765), Bayen (1725—1798) den Sauerstoff beobachtet und seine Tätigkeit zur Unterhaltung der Verbrennung erkannt, aber keiner von diesen bedeutet für die Entwicklung der Wissenschaft in dieser Hinsicht einen Fortschritt. Erst beim Auftreten Lavoisiers war der allgemeine Stand der chemischen Erfahrung für die Sauerstofftheorie der Verbrennung genügend vorbereitet, erst Lavoisier hat es verstanden, diese Lehre zu einem geistigen Besitze der Wissenschaft zu machen. Mag man es Glück oder Verdienst nennen, an Lavoisier knüpft sich die Umwandlung unserer Wissenschaft zu einer messenden, wägenden Disziplin, während all die anderen, bei denen wir vorher ähnliche Gedanken finden, nur den Ruhm haben, Vorläufer des Reformators zu sein.

Lavoisier wurde 1743 zu Paris geboren und gewann eine sehr gediegene naturwissenschaftliche, mathematische und physikalische Ausbildung. Nahe Beziehungen unterhielt er mit den physikalischen Gelehrten seiner Heimat, und besonders mit Laplace stand er in vertrautem Verhältnis, das auch in gemeinsamen wissenschaftlichen Arbeiten zum Ausdruck kam. Noch heute sind Lavoisiers Untersuchungen über die spezifischen Wärmen von Bedeutung, und experimentelle Studien über die thermische Ausdehnung, die latente Wärme und Elektrizitätserregung bei der Verdampfung haben ihn mehrfach beschäftigt. 1771 finden wir ihn als Generalpächter der Steuern, und dieses bekanntlich sehr einträgliche Amt lieferte ihm die reichlichen Mittel, deren er bedurfte, um ganz seinen wissenschaftlichen Neigungen nachgehen zu können. 1776 wurde er an die Spitze der französischen Salpeter- und Pulverfabriken gestellt, die er zu den ersten der Welt machte. Durch verschiedene nationalökonomische Schriften trat er politischen Kreisen näher und wurde gegen das Ende der achtziger Jahre in das Treiben der Revolution gezogen. In idealer Weise hatte er sich auf Seite des darbenden Volkes gestellt und versucht, an dem Aufbau eines gerechter organisierten Staatswesens mitzuarbeiten. Er gehörte der Rechnungskommission der Assemblée constituante an, wo er mit Erfolg für das Finanzwesen der jungen Republik tätig war. Aber die Wogen der Revolution gingen über jeden Verstand und jedes Recht hinweg; im Namen von Freiheit, Gleichheit und Brüderlichkeit bestieg die Schreckensherrschaft den Thron, und in zynischer Weise erklärte die alles egalisierende Masse auch der Wissenschaft den Krieg. Nous n'avons plus besoin des savants lautete das Schlagwort. Jeder geistig Höherstehende erweckte Verdacht, und so wurde auch Lavoisier vor das Tribunal geschleppt. Anklage und Verurteilung waren damals gleichbedeutend, und Lavoisiers Haupt fiel unter der Guillotine am 8. Mai 1794.

Hat man Lavoisier nicht ohne Grund den Vorwurf gemacht, dass er die Verdienste anderer gern verschwieg oder sogar sich anzueignen suchte, so war sein tragisches Ende

wohl geeignet, die Schlacken von seiner Persönlichkeit zu lösen, und seine Werke bringen ihm den Kranz der Unsterblichkeit.

Lavoisiers chemische Arbeiten beginnen gegen Ende der sechziger Jahre des achtzehnten Jahrhunderts, und schon bei seinen ersten Versuchen zeigt sich die Richtung, die ihn später zu den grössten Erfolgen führte. Ein damals häufig behandeltes Problem, das sicherlich noch mit der Aristotelischen Elementenlehre zusammenhing, war die Frage, ob Wasser durch lang andauerndes Kochen sich in Erde verwandelt. Der tatsächliche Grund dieser Annahme war darin zu sehen, dass man in Glasgefässen, in denen man längere Zeit Wasser gekocht hatte, eine erdige, körnige Masse fand. Lavoisier klärte diese Angelegenheit und zwar mittels desjenigen Instrumentes, das er als das neue Zeichen chemischer Arbeit einführte, nämlich der Wage. Er zeigte auf Grund von Scheele'schen Analysen, dass der erdige Bestandteil aus dem Glase stammt, und dass er genau so viel wiegt, als das Glasgefäss an Gewicht verliert; von einer Umwandlung des Wassers in Erde ist keine Rede, sondern nur von einer durch das kochende Wasser allmählich bewirkten Zersetzung des Glases.

Aehnliche Betrachtungen über die Bedeutung gewichtlicher Verhältnisse leiteten ihn, als er die Vorgänge der Verbrennung und Metallverkalkung zu untersuchen begann. Im Jahre 1772 legte er der französischen Akademie eine Note vor, die erst im folgenden Jahre bekannt wird, in der die schon früher beobachtete, aber immer als Nebenumstand unberücksichtigte Tatsache, dass die Metalle bei der Verkalkung an Gewicht zunehmen, als wesentlicher Punkt der Erklärung dieses Vorganges erscheint. Wird das Metall bei der Verkalkung schwerer, so muss ein Stoff aus der Umgebung hinzutreten, und diese Umgebung kann nur die Luft sein: Verbrennung und Verkalkung beruhen also auf Luftabsorption. Die Unvollständigkeit dieser Auffassung erklärt sich dadurch, dass Lavoisiers Kenntnisse von der Luft damals noch sehr gering waren. Aber das änderte sich bald; 1774 kam Priestley nach Paris und demonstrierte den Sauerstoff und seine glän-

zenden Wirkungen bei der Verbrennung. Lavoisier erkennt sofort die Bedeutung dieser Entdeckung; er wiederholt und erweitert die Versuche, und es ist ihm klar, dass der Sauerstoff das Prinzip der Verbrennung ist. Bald folgen weitere Verbrennungsversuche; Diamant bildet bei der Verbrennung ebenso wie Holzkohle Kohlendioxyd, Phosphor liefert Phosphorsäure, und der zurückbleibende Teil der Luft ist der von Rutherford 1772 entdeckte Stickstoff. Verbrennungsversuche mit Kerzen zeigen, dass dieser an der Verbrennung vollständig unbeteiligt ist, und Luft erscheint als ein konstantes Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff (vgl. S. 42). Die Tatsache, dass bei der Verbrennung aller organischen Substanzen Kohlendioxyd und Wasserdampf entstehen, leitet zur richtigen Erklärung der Atmung über, und um 1785 steht die Oxydationstheorie fest: Bei der Verbrennung, Metallverkalkung und Atmung nimmt der sich verändernde Körper Sauerstoff auf und zwar verliert die Luft genau so viel Sauerstoff als der oxydable Stoff an Gewicht zunimmt. Sind Oxydationen Gewichtsvermehrungen, so sind Reduktionen eben solche Verminderungen, aber immer bleibt die Summe der Gewichte konstant. Was Lavoisier hier zuerst bei den Reaktionen mit Sauerstoff findet, erweitert sich ihm bald zu dem grundlegenden Gesetze aller stofflichen Veränderungen: Die Summe der Gewichte ist konstant, und Lavoisier spricht das Gesetz von der Konstanz des Stoffes klar und in voller Erkenntnis seiner Bedeutung aus. Hatten schon vor ihm gross angelegte philosophische Geister den Satz apriorisch erkannt, dass Materie nicht entstehen oder vergehen sondern sich nur umwandeln kann, so gibt Lavoisier dieses Gesetz als ein Resultat seiner induktiven Beobachtung und macht es damit zu dem, was wir als ein empirisches Naturgesetz bezeichnen. Dass diese Konstanz des Gewichtes wirklich zu den genauest feststellbaren tatsächlichen Erfahrungen gehört, haben die in den Jahren 1890—1909 ausgeführten Präzisionswägungen von Hans Landolt (1831 bis 1910) nachträglich nochmals erwiesen.

Neben diesen umwälzenden, grundlegenden Leistungen tritt eigentlich alles andere zurück, was Lavoisier ausserdem noch geschaffen hat. Und doch, wie viel steckt sonst noch in seinen Werken! Erst durch ihn gewinnt die Lehre von den chemischen Elementen eine festere Grundlage, denn wie soll man die Unzerleglichkeit eines Stoffes kennzeichnen, wenn nicht dadurch, dass das Element bei allen Reaktionen keine Gewichtsverminderung erleiden kann? Erst nach Lavoisier erscheinen die Oxyde als binäre Sauerstoffverbindungen, und seine Feststellung, dass Diamant und Kohle in gleicher Weise zu Kohlendioxyd verbrennen, lehrt die Erscheinung der Allotropie chemischer Elemente. Durch seine Versuche wird nachgewiesen, dass die organischen Stoffe Wasserstoff und Kohlenstoff enthalten — kurz überall sehen wir, wie das Genie eine Saat gestreut hat, an deren Ernte wir noch heute zehren.

Wohl vorbereitet war der Stand der chemischen Forschung für Lavoisiers Sauerstofftheorie, und nicht lange dauerte es, bis sie allgemeine Anerkennung gefunden hatte. Die wenigen alten Forscher, welche einem allgemeinen Gesetze der geistigen Denkarbeit gemäss nicht mehr ihre bekannten und die dazu gefundenen Tatsachen in die neue Form zu kleiden lernen konnten, starben in kurzer Zeit aus, und das junge Geschlecht übernahm die quantitative Forschungsmethode ohne jede Schwierigkeit. Gewiss hat zu dieser schnellen Anerkennung der Sauerstofftheorie die Tatsache beigetragen, dass hochangesehene Gelehrte zunächst in Frankreich sich bald zu ihr bekehrten. In erster Reihe standen dabei Anton Franz Fourcroy (1755—1809) und Guyton de Morveau (1737—1816), die unermüdlich für die Bekämpfung der Phlogistontheorie und Verbreitung der Lavoisierschen Gedanken tätig waren. Weit überragt aber wurden diese durch Claude Louis Berthollet (1748 bis 1822), einen der geistvollsten Gelehrten seiner Zeit. Mit glücklichem Griffe brachte er eine grosse Zahl praktischer Entdeckungen; die bleichende Wirkung des Chlors suchte er

zu benutzen; seine Darstellung des chlorsauren Kaliums schenkte der Chemie ein wichtiges Oxydationsmittel; er erkannte die Zusammensetzung der Blausäure und beschrieb das Chlorzyan. Grosses Aufsehen erregte auch seine explosive Silberstickstoffverbindung, und von Wichtigkeit waren seine Untersuchungen über die Salzbildung aus Metalloxyden und Alkalien. Von grundlegender Bedeutung für das quantitative Problem der chemischen Vorgänge wurden seine Studien über die chemische Verwandtschaft. Die Affinitätstabellen, wie sie von Stahl, Geoffroy und anderen aufgestellt worden waren, berücksichtigten nur die Qualität der Stoffe, und von demselben Gesichtspunkte ging auch die Bergmanske Verwandtschaftslehre aus. Beim Zusammenreffen zweier Stoffe begann danach eine chemische Kraft zu wirken, als deren Resultat die chemische Verbindung entstand; restlos verschwanden die reagierenden Substrate in den neuen Individuen. Schon Stahl und andere, zuletzt auch Morveau hatten allerdings noch die Temperatur als einen Faktor der chemischen Aktion angeführt, da es nicht unbekannt bleiben konnte, dass chemische Vorgänge bei verschiedenen Temperaturen einen anderen Verlauf zeigen können. Berthollet stellte die Verwandtschaftslehre auf einen ganz neuen Boden, indem er auch für die Affinität den Begriff der Masse einführte (vgl. S. 57). Die chemische Wirkung eines Stoffes ist seiner Masse direkt proportional, war der Satz, den Berthollet an die Spitze der chemischen Mechanik setzte, und aus ihm ergab sich ohne weiteres, dass wegen der Wirkungstendenz der Reaktionsprodukte chemische Umsetzungen immer unvollständig sind und nicht bis zu Ende verlaufen können. Die Lehre vom chemischen Gleichgewichte war somit begründet, freilich noch in unvollkommener Gestalt, denn die Frage nach der Existenz konstant zusammengesetzter chemischer Verbindungen, deren Möglichkeit nach der Massenwirkung der Stoffe prinzipiell ausgeschlossen war, wurde von Berthollets Zeitgenossen in einem ihm entgegengesetzten Sinne entschieden.

Das nämlich bildete damals das grosse Pro-

blem der chemischen Forschung: Haben die chemischen Verbindungen, die wir mit charakteristischen Eigenschaften kennen, auch eine konstante Zusammensetzung oder nicht? Können die Elemente in beliebigen Quantitäten zusammentreten oder entspricht der verhältnismässig begrenzten Zahl von Verbindungen auch eine begrenzte Fähigkeit der Elemente zur chemischen Vereinigung? Dieser Frage suchte man zunächst auf experimentellem Wege näher zu kommen, und es musste die quantitative Zusammensetzung einer grösseren Zahl von Verbindungen exakt geprüft werden. Gewisse Grundlagen der quantitativen Analyse waren bereits geschaffen; die Verdienste Torbern Bergmans in dieser Hinsicht sind schon vorher betont worden; aber auch andere Männer hatten auf diesem Gebiete gearbeitet, wie der Engländer Josef Black (vgl. S. 42), der die grosse Umwälzung der chemischen Ansichten miterlebt und sich aus einem Anhänger der Phlogistontheorie schliesslich zu einem entschiedenen Förderer der Lavoisierschen Lehre gewandelt hatte. Aber noch weit mehr blieb für die Ausbildung der quantitativen Analyse zu tun, und hier setzen die Arbeiten zweier Männer ein, deren hervorragendes analytisches Talent zahlreiche quantitative Methoden auffand und eine grosse Reihe quantitativer Bestimmungen experimentell durchführte. So wenig genau studiert waren damals noch die Naturprodukte, dass beinahe jede quantitative Untersuchung auch zur Auffindung neuer wichtiger Stoffe führen konnte, und daher ist es ein reicher Schatz allgemeiner und spezieller Kenntnisse, die wir dem Schaffen von Klaproth und Vauquelin verdanken.

Martin Heinrich Klaproth wurde 1743 zu Wernigerode geboren und widmete sich dem Apothekerstande zuerst in Quedlinburg und Hannover und dann in Berlin, wo damals Pott und Marggraff eine grosse chemische Wirksamkeit entfalteten. 1770 ging er nach Danzig und arbeitete in der Apotheke von Valentin Rose, der selbst ein sehr tüchtiger und erfahrener

Chemiker war; 1771 übernahm er selbständig die Leitung dieser Apotheke und erzog die beiden Söhne des unterdessen verstorbenen Rose, Heinrich und Gustav, von denen der erstere später als der ausgezeichnete Anorganiker und Analytiker, der andere als der berühmte Mineraloge an der Berliner Universität wirkten. Auch Klaproth war schon 1787 nach Berlin zurückgekehrt und hatte die chemische Professur an der Artillerieschule inne; bei der Gründung der Berliner Universität 1809 wurde er ihr erster Professor der Chemie. Gestorben ist er 1817.

Für die Ausführung seiner zahlreichen Analysen musste sich Klaproth die meisten Methoden selbst schaffen. Viele Metalltrennungen sind von ihm ausgearbeitet worden, die Baryumkarbonatmethode wurde von ihm eingeführt und die aufschliessende Wirkung der kohlensauren und ätzenden Alkalien wesentlich verbessert. So produzierte er ein reiches, quantitativ durchgeprüftes Material, und dabei gelang ihm 1789 die Auffindung des Urans in der Pechblende, des Zirkons, 1795 des Titans, 1803 des Cers, 1799 der Honigsteinsäure. 1793 zeigte er die wesentlichen Unterscheidungen von Baryum und Strontium und lieferte später wichtige Beiträge zur Kenntnis des Tellurs und der seltenen Erden.

Ganz ähnlich gestaltet sich die Lebensarbeit von Ludwig Nikolaus Vauquelin, der, 1763 geboren, ebenfalls seine Laufbahn als Apotheker begann. Später bekleidete er die Professur der Chemie an verschiedenen Pariser Lehranstalten, zuletzt an der Universität, und starb 1829. Von dem berühmten Mineralogen Haüy, dem Vater der Mineralogie, wurde Vauquelin zur Mineralanalyse geführt, und auch er wusste zahlreiche Verfahren der Metalltrennung aufzufinden. Bei seinen quantitativen Arbeiten entdeckte er 1797 das Chrom, 1798 das Beryllium, wies zuerst den Kaligehalt im Alaun nach und untersuchte 1799 die unterschwefligsauren Salze. Weiter folgten Angaben über die Eigenschaften und Trennung der Platinmetalle. Auch Studien über organische Verbindungen führte er zum Teil gemeinschaftlich mit Four-

croy aus. 1800 arbeitete er über Aepfelsäure, 1806 entdeckte er die Chinasäure und 1818 die Zyansäure. 1798 wurde die Benzoësäure im Harn von Tieren gefunden und 1799 der Harnstoff in reinem Zustande gewonnen.

Die quantitativen Feststellungen der Untersuchungen von Klaproth und Vauquelin hatten gezeigt, dass viele durch spezifische Eigenschaften genau charakterisierte Substanzen eine unveränderliche Zusammensetzung haben. Dieses Ergebnis verallgemeinerte Josef Ludwig Proust (1755 bis 1826) zu dem grundlegenden Satze, dass die chemische Zusammensetzung einer Verbindung eindeutig bestimmt ist, und dass die Verbindungsfähigkeit der Elemente nicht kontinuierlich, sondern beschränkt erscheint. Wie schon hervorgehoben, stand Berthollet auf einem anderen Standpunkte; nach seinem Gesetze von der Massenwirkung mussten sich die Elemente den zur Reaktion gebrachten Massen proportional kontinuierlich vereinigen können. Wie war es möglich, dass diese zwei ganz entgegengesetzten Anschauungen auftreten konnten, und auch der Versuch mit Erfolg gemacht wurde, sie beide experimentell zu beweisen? Der Grund lag darin, dass Proust sich auf Analysen von einheitlichen Produkten bestimmter Zusammensetzung stützte, während Berthollet zur Bekräftigung seiner Ansichten die Analysen von Lösungen und Gemischen wählte.

Wenn Berthollet meinte, dass überhaupt die Existenz reiner und einheitlicher Verbindungen unmöglich sei, da nach der Massenwirkung jede Verbindung auch eine Zersetzungstendenz besitze, so täuschte er sich über den Grad dieser Zersetzungstendenz, der zweifellos bei den meisten Verbindungen unterhalb der Grenze der experimentellen Messbarkeit liegt. Andererseits übersah Proust, dass eine absolute Trennung von Lösung und Verbindung nicht möglich ist, und dass es sich hier nur um eine Definitionsangelegenheit handelt, die nicht die Richtigkeit, sondern nur die Zweckmässigkeit der Einteilung betrifft. Proust defi-

nierte diejenigen homogenen Gebilde aus mindestens zwei Elementen, welche experimentell besondere Eigenschaften und eine konstante Zusammensetzung aufweisen, als chemische Verbindungen, denen er die Lösungen und Legierungen gegenüberstellte; Berthollet dagegen nahm diese Definition nicht an und lehrte die Existenz von Verbindungen variabler Zusammensetzung.

Die Entwicklung unserer Wissenschaft hat gelehrt, dass es zweckmässig ist, Verbindungen und Lösungen im Proust'schen Sinne durch eine Definition zu trennen, und praktisch hält noch heute die Chemie an der Einteilung in Lösungen und Verbindungen fest. Dass es sich dabei nur um eine Frage der zweckmässigsten Definition handelt, hat der moderne Kritizismus der Chemie im Laufe der letzten 20 Jahre klar herausgearbeitet. Zu Prousts Zeit aber glaubte man hier einen realen Unterschied in der chemischen Wirkung bei Verbindungen und Lösungen vor sich zu haben, und da zweifellos einheitlich zusammengesetzte Verbindungen herstellbar waren, was Berthollet bestritt, so schloss sich die Gesamtheit der Chemiker Proust an, während Berthollets Ansicht erledigt schien. Theoretisch ist — wie wir jetzt sagen müssen — das nicht der Fall. Die Bertholletsche Meinung von der Unmöglichkeit absolut konstant zusammengesetzter Verbindungen besteht im Prinzip zu Recht, aber die praktische Erfahrung lehrt, dass innerhalb der Grenzen der Messbarkeit konstant zusammengesetzte Verbindungen bestehen, und auch hier hat die Praxis den tatsächlichen Erfolg über die Theorie gewonnen. Es ist nicht selten, dass die allgemeinere Wahrheit für praktische Fälle weniger zweckmässig ist als das Ergebnis der niemals vollkommenen Messung.

Prousts Lehre von der konstanten Zusammensetzung chemischer Verbindungen wurde allgemein angenommen und mit anderen wichtigen grundlegenden Ergebnissen verbunden. Hatten schon im Zeitalter der Phlogistontheorie verschiedene

Forscher die Frage nach den Mengen, in denen sich Säuren und Basen vereinigen können, zu behandeln gesucht, so gewann dieses Problem für das quantitative Verständnis chemischer Vorgänge jetzt eine ganz andere Bedeutung. Auf Grund seiner umfangreichen Analysen konnte bereits Karl Friedrich Wenzel (1740—1793), der auch als Vorläufer Berthollets die Bedeutung der Massenwirkung erkannt hatte, mit vollständiger Sicherheit angeben, dass die Verbindung von Säuren und Basen nach konstantem Verhältnis erfolgt; aber erst Jeremias Benjamin Richter (1762—1807) brachte in seinem Neutralitätsgesetze diese Forschungen zu einem abschliessenden Ende. Durch zahlreiche und exakte Versuche ergab sich, dass diejenigen bestimmten, natürlich ungleichen Mengen verschiedener Basen, welche durch dieselbe Quantität irgend einer Säure neutralisiert werden, auch durch gleiche Quantitäten aller anderen Säuren neutralisierbar sind. Der Begriff der Aequivalenz war damit gefunden, und wenn die Richterschen Ergebnisse nicht bald die gebührende Anerkennung fanden, so lag das einmal an der wenig klaren Ausdrucksweise, deren er sich bediente, vor allem aber wohl daran, dass die Frage nach der Art der Zusammensetzung chemischer Verbindungen aus den Elementen in viel umfassenderer Weise bald darauf von Dalton aufgegriffen und gelöst wurde. Hier handelte es sich um die Neubelebung einer uralten Vorstellung in modernem Gewande, um die Fundierung der quantitativen chemischen Atomistik.

Der Mann, dem wir diesen gewaltigen Fortschritt verdanken, John Dalton (1766—1844), war ein Mensch von seltener Bescheidenheit und Anspruchslosigkeit. Er suchte weder äussere Anerkennung noch einen grossen Wirkungskreis, sondern lebte in abgeklärter Ruhe, fern von dem Getriebe der grossen Welt, meist als Privatlehrer in Manchester, eine stille und einfache Tätigkeit entfaltend.

Daltons grundlegende Untersuchungen gingen von

seinen Studien über die physikalischen Eigenschaften der Gase aus, wobei es ihm bekanntlich gelang, zwei sehr wichtige Gesetzmässigkeiten festzustellen. Etwa gleichzeitig mit Gay-Lussac (vgl. S. 61) 1802 fand er das Gesetz von der allgemeinen Wärmeausdehnung der Gase und 1805 das Gesetz über den Druck von Gasgemischen. Mitten unter diesen physikalischen Prüfungen beschäftigte ihn auch die Frage nach der chemischen Zusammensetzung gewisser gasförmiger Verbindungen. Zu den von ihm in den Kreis seiner Betrachtungen gezogenen Gasen gehörten das Sumpfgas und das ölbildende Gas, und dabei machte er die sehr merkwürdige Erfahrung, dass bei den beiden Stoffen die auf die gleiche Menge Wasserstoff kommende Menge Kohlenstoff im Verhältnis von eins zu zwei stand. Eine analog einfache Beziehung ergab sich ihm, als er darauf das Kohlenoxyd und -dioxyd sowie eine Reihe von Stickoxyden auf ihre Zusammensetzung hin prüfte. Aehnliche Ergebnisse wurden auch bald nachher von Th. Thomson (1773—1852) und W. H. Wollaston (1766—1828) bei der Analyse einiger Salze gefunden. Dalton fühlte sofort, dass der Einfachheit dieser Zahlenverhältnisse, die wir als das Gesetz von den konstanten und multiplen Proportionen bezeichnen, eine gemeinsame Ursache zugrunde zu legen sei, und diese Ursache erweiterte sich ihm zu einer allgemeinen Theorie der chemischen Verbindungen. Nach dieser ist die Materie nicht unendlich teilbar, sondern jedes Element besteht aus gleichen und gleich schweren letzten Teilchen, den Atomen, von denen jedem für ein bestimmtes Element ein individuelles Gewicht zukommen muss. Entsteht eine chemische Verbindung aus zwei Elementen, so ist ihre Vereinigung in der Weise vorzustellen, dass sich eine bestimmte Anzahl Atome des einen Elementes mit einer bestimmten Anzahl Atome des anderen Elementes zusammen lagert, und es muss daher das Gewicht der beiden Elementmengen zueinander in einem bestimmten Verhältnisse stehen, das in einfacher Weise von den Gewichten der einzelnen Atome abhängt. Beträgt nämlich das Atomgewicht

des einen Elementes a und das des zweiten b und sind die Anzahlen der sich vereinigenden Atome bzw. m und n , so müssen die Elementmengen in der Verbindung sich wie $m \cdot a$ zu $n \cdot b$ verhalten. Da die Mengen der Elemente in den Verbindungen sich analytisch bestimmen lassen, so müssen auch die Atomgewichte feststellbar sein, falls es gelingt, die Atomanzahlen in der Verbindung anzugeben. Ueber die Zahl der sich zu einem kleinsten Teilchen der Verbindung zusammen lagernden Atome haben wir zunächst freilich gar keinen tatsächlichen Anhalt. Aber es ist klar, dass die Atomistik für die chemische Systematik nur dann einen Wert haben kann, wenn die atomistische Zusammensetzung einer Verbindung möglichst einfach ist, und das war auch der Gedanke, der Dalton leitete, als er dazu überging, Atomgewichte zu bestimmen; er nahm nämlich an, dass, wenn wir nur eine Verbindung von zwei Elementen kennen, sich je ein Atom der beiden Elemente zusammen gelagert hat, und dass, wenn wir zwei oder mehr Verbindungen von zwei Elementen kennen, sich die Atomanzahlen wie die nächst einfachen Verhältnisse, etwa wie eins zu zwei oder ähnlich, verhalten. Es ist einleuchtend, wie sich derart relative Atomgewichtswerte, d. h. auf ein als Grundlage willkürlich festgelegtes Atomgewicht bezügliche Zahlen experimentell aus der Analyse der Verbindung ableiten lassen. Man sieht aber auch sofort, wie viel Hypothetisches in dieser Methodik der Atomgewichtsbestimmung steckt, und wie bei der riesigen Anzahl von Verbindungen, die wir heute kennen, eine Entscheidung darüber, in welcher das Atomverhältnis der beiden Elemente eins zu eins und in welcher es anders und von welcher Grössenordnung es ist, unüberwindliche Schwierigkeiten bereiten würde. Glücklicherweise für die Entwicklung der chemischen Atomistik war aber zu Daltons Zeit die Zahl der beschriebenen Verbindungen, z. B. der Metalloxyde, nur gering; meist war nur das eine wichtigste Oxyd bisher bekannt, und so genügte diese primitive Ueberlegung, um eine ganze Reihe von Atomgewichten abzuleiten.

Die chemische Atomistik lieferte weiterhin eine für die Oekonomie der Forschung ungemein vorteilhafte Formulierung der chemischen Verbindungen. Indem jedem Atom eines chemischen Elementes ein bestimmtes Symbol beigelegt wurde, erschien die qualitative und quantitative Wiedergabe einer Verbindung möglich, wenn man diese Symbole in der den Atomanzahlen entsprechenden Menge zusammenstellte, und jede Verbindung war von jetzt an durch eine spezifische Formel charakterisiert, wodurch eine systematische Registrierung der chemischen Verbindungen eine verhältnismässig einfache und wohl auch erst mögliche Aufgabe geworden war. Schon Dalton hatte eine solche Formulierung der Verbindungen vorgeschlagen und benutzt, deren etwas unzuweckmässige Gestalt aber bald durch die noch heute übliche Schreibweise nach Berzelius ersetzt wurde.

Es ist eine häufig aufgeworfene Frage, ob Dalton die chemische Atomistik induktiv begründet hat, indem er von den vorhin erwähnten analytischen Feststellungen bei Sumpfgas, ölbildendem Gase, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und den Stickoxyden ausging und sie durch die Lehre von den Atomen erklärte, oder ob Dalton deduktiv verfahren ist, d. h. ob er nach allgemeinen Ueberlegungen die Annahme von der atomistischen Struktur der Elemente gemacht und diese Vorstellung nachträglich empirisch begründet hat. Diese Frage, deren Erledigung für die Psychologie wissenschaftlicher Arbeit zweifellos grosses Interesse hätte, ist verschieden beantwortet worden. Sowohl die induktive als auch die deduktive Methode ist als das Verfahren von Dalton angenommen worden. Ich glaube aber, dass man in dieser Beziehung keine bestimmte Entscheidung wird fällen können, auch nicht, wenn man, wie es geschehen ist, gerade darauf hin die Dalton'schen Arbeiten und Aussprüche genau durchprüft. Bei dem Naturwissenschaftler steht Empirie und Theorie in dauernder Wechselwirkung. Die Beobachtungen treiben die Ueberlegungen, die theoretischen Betrachtungen regen die Versuche

an, so dass immer das eine aus dem andern, das andere aus dem einen entsteht. Nur in der Gleichzeitigkeit der Beobachtung und denkgemässen Zusammenfassung beruht die erfolgreiche naturwissenschaftliche Arbeit. Eine Trennung in Induktion und Deduktion ist nachträglich analytisch möglich, aber der Fortschritt resultiert aus der Synthese beider Arbeitsarten, deren getrenntes Vorhandensein bei dem Arbeitenden unterhalb des klaren Bewusstseins bleibt. Die eindeutige Beantwortung der Frage, wie ein neuer Gedanke entsteht, ist unmöglich.

Die Atomistik von Dalton fand eine grosse Unterstützung durch eine wichtige Beobachtung von Josef Ludwig Gay-Lussac (1788—1850), der als ein glänzender Experimentator überhaupt sehr viele wertvolle Entdeckungen, z. B. über Schwefel und Schwefelwasserstoff, über das Jod, die Chlorsäure, die Stickoxyde, das Zyan, die Blausäure, über Gärung und Aetherbildung machte, und der auch als der Begründer einer besonderen Form der quantitativen Analyse, des Titrierens, einen hervorragenden Anteil an der bedeutenden Entwicklung unserer Wissenschaft gehabt hat. Hatte Dalton festgestellt, dass die Gewichtsverhältnisse, in denen sich die Elemente vereinigen, einfache Zahlen sind, so erkannte Gay-Lussac 1808 die entsprechende Gesetzmässigkeit für die Volumina sich vereinigender Gase und des gasförmigen Reaktionsproduktes. Einfache Zahlenverhältnisse erschienen also als ein unzweifelhaftes Kriterium für chemische Verbindungen, wenn auch gerade das Gay-Lussacsche Volumengesetz sich nicht auf die Atome, sondern, wie bereits Amadeus Avogadro (1776—1856) 1811 erkannte, auf die Molekeln bezieht, deren scharfe Abtrennung von den Atomen aber erst einer späteren Zeit vorbehalten blieb; jedenfalls bildete dieses Gay-Lussacsche Gesetz damals zunächst eine Bestätigung der atomistischen Auffassung.

Zweifellos war es jetzt die wichtigste Aufgabe, die Lehre von den Atomgewichten weiterzuführen, sowohl was die allgemeinen Grundlagen ihrer Bestimmung anlangte, als auch in Hinsicht auf die Anzahl der bekannten Atomgewichtswerte.

Hatte schon Dalton die ersten Schritte zur Lösung dieses Problems in genialer Weise versucht, so blieb doch noch bei weitem das meiste zu tun, und dieser Aufgabe widmete Jacob Berzelius (1779—1848) einen grossen Teil seiner Lebensarbeit, dieser grosse schwedische Chemiker, der durch länger als ein Menschenalter wie ein vorsorglicher Vater die Fortschritte der chemischen Wissenschaft leitete und ihr in allen Richtungen die Wege zum Erfolge ebnete. Jacob Berzelius, dessen Name auf den folgenden Seiten uns immer wieder begegnen wird, war hervorragend sowohl als experimentierender Forscher, dem wir in der anorganischen und organischen Chemie zahllose Beobachtungen verdanken, wie als theoretischer Gelehrter, der die glänzende Gabe besass, den Zusammenhang der Erscheinungen zu erkennen, und die Kunst verstand, durch zweckmässige Erklärungen die Anregung zu stetiger neuer Forschung zu geben. Für lange Zeit ist sein Lehrbuch der Chemie die Grundlage des chemischen Studiums gewesen, und seine regelmässig erscheinenden Jahresberichte ermöglichten nicht nur den Ueberblick der Gesamtheit chemischer Wissenschaft, sondern lieferten auch durch ihre sachliche Kritik den Anstoss zur kontinuierlichen Weiterentwicklung. Jahrzehnte hindurch war Berzelius Hüter und Führer der Chemie, und so sehr ihn die grossen Erfolge mit Befriedigung erfüllten und ihm natürlich auch Anerkennungen von allen Seiten brachten, so hatte er doch gegen Ende seines Lebens den grossen Schmerz, zu sehen, dass die ewig jung bleibende Wissenschaft mit ihren dauernd neu entstehenden Anschauungen ihren Weg über das Alter auch des verdientesten Mannes nimmt. Es ist ein Gesetz des menschlichen Lebens, dass bei dem einen früher, dem anderen später der Augenblick kommt, wo die Elastizität seiner geistigen Entwicklung stille steht und eine Aufnahme neuer Vorstellungen und Verknüpfungen nicht mehr stattfindet. Wer dieses Alter erlebt, wird leicht geneigt sein, den Mangel nicht in sich, sondern bei den anderen, den jung Aufstrebenden, zu sehen, und oft führt eine solche Stimmung zur Ver-

bitterung. Berzelius ist diesem traurigen Geschick in dem letzten Abschnitt seines langen Lebens nicht entgangen, und so hat er, der die hohe Freude grösster wissenschaftlicher Wirksamkeit erfahren hatte, auch die Trauer über die scheinbare Undankbarkeit seiner jüngeren Fachgenossen reichlich empfunden.

Berzelius begann mit dem genauen Studium der quantitativen Zusammensetzung zahlreicher organischer und anorganischer Verbindungen, und erst von diesen Untersuchungen an kann das Zutreffen des Gesetzes von den konstanten und multiplen Proportionen als wirklich empirisch begründete Erfahrung gelten. Besonders wichtig erschien dies für die organischen Verbindungen, da man früher ganz allgemein geneigt war, die strengen Naturgesetze wesentlich für die mineralische Welt anzuerkennen und der organischen eine Sonderstellung zuzuweisen. In den Jahren 1812—1816 analysierte er die verschiedenen Oxyde und später auch die Sulfide vieler Elemente und suchte aus diesen Verbindungszahlen die Atomgewichte zu berechnen, nachdem er in seinem „Sauerstoffgesetz“ nachgewiesen hatte, dass die Sauerstoffquantität der Säure eines Salzes zu der in der Base enthaltenen Sauerstoffmenge in einem einfachen Zahlenverhältnis steht. Auch das Gay-Lussacsche Volumengesetz wurde zur Feststellung der Formeln benutzt, indem die Gasdichten in ein Verhältnis zu den Verbindungsgewichten gesetzt wurden, unter der Annahme, dass die Volumina den Atomen entsprechen, was — wie wir heute wissen — unrichtig ist, da die Volumina und die Anzahlen der Molekeln zusammengehören. Es ist bewundernswert, mit welchem tiefem Verständnis Berzelius die typischen und wichtigen Oxyde und Sulfide herausfand, wie fein bei ihm das chemische Gefühl ausgebildet war, denn eine sehr grosse Zahl von Atomgewichten, die er bereits 1818 veröffentlichte, stimmen trotz der primitiven Grundlage ihrer Methodik recht gut mit den gültigen Werten überein, wenn auch natürlich bei vielen Elementen der damals angegebene Wert als ein Multiplum der richtigen Zahl erscheint.

Immerhin war die Fundierung der Atomgewichtswerte so schwach, dass es notwendig sein musste, diese Basis zu verstärken, wenn die Lehre von den Atomgewichten gesichert werden sollte, und da war es von der grössten Bedeutung, dass bereits 1819 zwei hervorragende französische Physiker Dulong (1785—1838) und Petit (1791—1820) den Versuch wagten, eine physikalische Eigenschaft mit den Atomgewichten in Beziehung zu setzen. Sie fanden, dass die von ihnen bestimmten spezifischen Wärmen fester Elemente durch Multiplikation mit dem von Berzelius angegebenen Atomgewichtswerte oder einem Multiplum davon ein konstantes Produkt geben, und dieses Resultat führte sie zu der Auffassung, dass diejenige Zahl, welche, mit der spezifischen Wärme multipliziert, die Konstante liefert, der wirkliche Atomgewichtswert sei. Auch Berzelius schloss sich allmählich dieser Auffassung an und nahm an einigen Stellen entsprechende Veränderungen an seiner Atomgewichtstabelle vor. Etwa gleichzeitig mit Dulong und Petit eröffnete eine Untersuchung von Eilhard Mitscherlich (1794—1863) über Kristallgestalt und chemische Zusammensetzung eine weitere Vertiefung der Atomgewichtslehre. Mitscherlich fand, dass verschiedene Verbindungen, denen man nach den damaligen Erfahrungen bereits eine analoge Zusammensetzung zuschrieb, auch eine analoge Kristallform aufweisen, und sprach dann in Umkehrung dieser Erkenntnis den Satz aus, dass isomorphe Verbindungen analog zusammengesetzt sind. Hierdurch wurde die Möglichkeit gegeben, bei der Auffindung neuer Elemente oder Verbindungen aus der Isomorphie einen Schluss auf die Zusammensetzung zu machen und danach aus der Analyse die Atomgewichte zu berechnen.

Alle diese Gesichtspunkte lieferten nach Berzelius in den zwanziger Jahren eine Reihe von Atomgewichten, welche sich den heute im Gebrauch befindlichen noch weiter annähern, als es bei seiner vorhin erwähnten ersten Atomgewichtstabelle schon der Fall war. Berzelius bezog die

Atomgewichtstabelle auf Sauerstoff gleich 100 als Grundlage; rechnen wir seine damaligen Werte auf unsere jetzige Basis um, so ergaben seine Versuche:

Kohlenstoff .	12,25	Quecksilber .	202,8
Schwefel . .	32,24	Kupfer . . .	63,4
Stickstoff . .	14,18	Eisen . . .	54,4
Chlor . . .	35,47	Natrium . . .	46,6
Phosphor . .	31,4	Kalium . . .	78,5
Arsen . . .	75,3	Silber . . .	216,6
Blei	207,4		

Mit Ausnahme der drei letzten Metalle stimmen die Berzeliusschen Zahlen mit den heutigen so gut überein, wie man das bei der doch verhältnismässig grossen Unzulänglichkeit der von Berzelius benutzten Analysenmethoden nur erwarten kann. Dass die Werte für Natrium, Kalium und Silber doppelt so gross sind, als die jetzt gebrauchten, liegt daran, dass Berzelius nach der Annahme der möglichst einfachen Zusammensetzung die Formeln ihrer Oxyde NaO , KO , AgO schrieb, während wir die Schreibweise Na_2O , K_2O , Ag_2O als zutreffender gefunden haben.

Schien somit die chemische Atomistik einen allgemein anerkannten festen Boden zu finden, so zeigte sich gegen das Ende der zwanziger Jahre plötzlich eine wenigstens damals unüberwindliche Schwierigkeit. Wie schon erwähnt, hatte Berzelius das Gay-Lussacsche Volumengesetz mit zur Feststellung der Atomgewichte benutzt, doch eine wirklich grosse Bedeutung konnte dieses Verfahren erst erhalten, als es gelang, eine leicht handliche Methode der Dampfdichtenbestimmung einzuführen, wie dies im Jahre 1827 durch den jungen genialen französischen Chemiker Dumas, auf den wir später (vgl. S. 78) noch öfters zu sprechen kommen werden, durch die nach ihm benannte, noch heute vielfach gebrauchte Dampfdichtenmethode geschah. Waren nach Berzelius die Atomgewichte von Wasserstoff gleich eins oder von Sauerstoff gleich sechzehn gesetzt, so wurden

nach der Volumenmessung das Atomgewicht des Quecksilbers zu 101, das des Phosphors zu 62,8 und des Schwefels zu 96 gefunden. Wie wir jetzt wissen und wie es nach der Avogadro'schen Annahme eigentlich auch damals selbstverständlich war, hatte diese Differenz der neuen Atomgewichtswerte mit den Zahlen von Berzelius ihren Grund darin, dass sich das Volumengesetz nicht als Mass der Atomgewichte sondern als das der Molekelgewichte darstellt. Die Scheidung der Begriffe Atom und Molekel bei Elementen hatte aber in jenen Zeiten noch nicht stattgefunden, und es stand scheinbar die Tatsache fest, dass verschiedene Methoden der Atomgewichtsbestimmung zu verschiedenen Werten führen. Dieses Ergebnis untergrub das allgemeine Vertrauen zu den Atomgewichtsbestimmungen. Berzelius und seine Schule hielten an ihren Zahlen fest, während Dumas im Verein mit sehr vielen Chemikern diesen Zahlen gar keine Bedeutung mehr zumass. Dazu kam noch der zufällige Umstand, dass Dumas bei einer Revision des Atomgewichtes von Kohlenstoff Berzelius einen kleinen analytischen Fehler nachweisen konnte, und in der ungerecht übertreibenden Weise, die Dumas' überschwinglicher Natur entsprach, suchte er auch diese Erfahrung gegen die Berzelius'schen Atomgewichtszahlen geltend zu machen. Jedenfalls wurden die Chemiker der Lehre von den Atomgewichten gegenüber jetzt sehr zurückhaltend. Einleuchtend war, dass die Analysenzahlen eindeutig nur die Verbindungsgewichte der Elemente lieferten; der Maßstab, wie man diese durch Auswahl geeigneter Verbindungsformeln in Atomgewichte umrechnete, war durchaus schwankend geworden, und viele Chemiker bestritten überhaupt die Möglichkeit, Atomgewichte zu berechnen, sondern hielten sich nur noch an die Verbindungsgewichte, wie z. B. in dem weitverbreiteten Lehrbuch von L. Gmelin (1788—1853). Vollständig wurde die Verwirrung, als der berühmte englische Physiker Michael Faraday (1794—1867) die wichtige Tatsache beobachtete, dass Verbindungen durch den elektrischen Strom in der Weise zersetzt werden, dass die gleiche Elektrizitätsmenge an den

Polen solche Quantitäten verschiedener Elemente zur Abscheidung bringt, wie sie sich in Verbindungen zu ersetzen vermögen; das Wesen der chemischen Aequivalenz bekam dadurch eine neue experimentelle Grundlage. Die verschiedenen Forscher hielten nun je nach der Art ihrer Auffassung den Begriff Atom, Aequivalent, Molekel als massgebend fest, und um das Jahr 1840 sind die chemischen Abhandlungen für uns deswegen besonders schwer verständlich, weil die Chemiker mit ihren Formelzeichen ganz wechselnde Mengen der Elemente meinen. Eine Klärung dieses Gebietes konnte erst erfolgen, als sich andere chemische Vorstellungen zu einer gewissen Abrundung entwickelt hatten, und das war in erster Linie das Problem der chemischen Verbindung selbst.

In den ersten Jahrzehnten des neunzehnten Jahrhunderts standen Vorstellungen über das Zustandekommen chemischer Verbindungen in allernächster Beziehung zu dem Emporblühen der Elektrochemie, als deren Begründer uns Humphry Davys (1778—1829) glänzende Persönlichkeit entgegentritt. Nur selten hat eine chemische Entdeckung so grosses Aufsehen erregt als die Darstellung des Natriums und Kaliums durch den elektrischen Strom. Sowohl die bemerkenswerten Eigenschaften der neuen Metalle als auch die Tatsache, dass die bisher unzerlegbaren Körper Kali und Natron durch den elektrischen Strom gespalten werden können, bewirkten, dass man von der Anwendung des elektrischen Stromes in der Chemie bald weiter die grössten Erfolge erhoffte, Erfolge, die trotz der von Davy noch durchgeführten elektrolytischen Darstellung von Baryum, Strontium, Kalzium und Magnesium in der Folge zunächst freilich nicht verwirklicht wurden. In einem gewissen Gegensatz zu diesen Arbeiten Davys, bei denen ihm die Zerlegung von Stoffen gelang, die man bis dahin als Elemente ansehen musste, stand seine grosse Untersuchung über das Chlor. Dieser von Scheele entdeckte Stoff hatte als eine Verbindung gegolten, als das Oxyd eines unbekannten Elementes, dem man den Namen Murium gegeben hatte,

der sich in dem medizinischen Ausdruck für Salzsäure, *Acidum muriaticum*, bis heute erhält. Bei der genauen Prüfung, die Davy an dem Chlor vornahm, gelang ihm der Nachweis, dass es durch kein experimentelles Mittel möglich ist, auch nur Andeutungen einer Zerlegung des Chlors zu erhalten, und dass daher das Chlor unzweifelhaft seinem empirischen Verhalten gemäss als ein Element anzusprechen ist; wir werden sehen, dass auch dieses Ergebnis für die Vorstellung der chemischen Verbindungen von wesentlicher Bedeutung wurde. Konnte Davy schliesslich sein experimentelles Geschick auch noch durch zahlreiche andere Untersuchungen, z. B. über die anästhesierende Wirkung des Stickoxyduls und durch die Einführung seiner schützenden Sicherheitslampe beweisen, so zeigte sich seine theoretisierende Gabe darin, dass er versuchte, eine elektrochemische Theorie der chemischen Verbindungen zu entwickeln. Dabei leiteten ihn vornehmlich zwei Erfahrungen: Einmal führte die Beobachtung, dass chemische Verbindungen durch den elektrischen Strom derart zersetzt werden, dass sich gewisse Elemente an bestimmten Polen abscheiden, auf den Gedanken, dass nach der Regel der entgegengesetzten elektrischen Anziehung die Elemente elektrisch geladen sind. Das zweite Moment der Ueberlegung war, dass wenig verwandte Elemente, die chemische Verbindungsfähigkeit besaßen, bei der Reibung entgegengesetzte elektrische Ladung annahmen. Aus diesen Ergebnissen entstand etwa das folgende Schema einer chemischen Vereinigung: Zwei Elemente werden zusammengebracht, durch Friktion ihrer kleinsten Teilchen aneinander laden sich diese entgegengesetzt elektrisch, und durch die nunmehr zur Wirkung gelangende Anziehung der Teilchen resultiert die chemische Verbindung; die chemische Kraft wird also auf Elektrizität zurückgeführt.

Zu einer in ihren Schlüssen ganz analogen Theorie kam auch Berzelius, der seine Anschauungen im einzelnen viel weiter ausführte und dadurch einen ungleich grösseren Einfluss auf die Meinungen seiner Zeitgenossen ausübte. Auch

er ging von der Zersetzung der Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes aus; nachdem Nicholson und Carlisle die elektrische Zerlegung des Wassers bewerkstelligt hatten, war Berzelius und Hisinger 1803 der wichtige Nachweis gelungen, dass die wässerigen Lösungen von Salzen durch den elektrischen Strom in Säure und Base zersetzt werden, indem sich die erstere am positiven, die letztere am negativen Pole abscheidet. Dabei wurde die Base als das Metalloxyd, die Säure als das Oxyd des Metalloids angesehen, und die Zersetzungsprodukte eines Salzes wie z. B. des Natriumsulfats erschienen (nach heutiger Formulierung) als Na_2O und SO_3 . Die Vorstellung vom Wesen der Säuren als Oxyde, die mit Metalloxyden Salze bilden können, geht auf Lavoisier zurück, der — wie vor ihm schon andere — die Entstehung von Säuren bei der Verbrennung von Metalloiden beobachtete und daher dem Sauerstoff seinen Namen gab, weil er in ihm das säurebildende Element vermutete. Die Erfahrung der elektrischen Zersetzung von Salzlösungen leitete Berzelius etwa im Jahre 1812 zur Annahme der Identität von chemischer und elektrischer Kraft; aber während Davy die elektrischen Ladungen der kleinsten Teilchen erst durch gegenseitige Reibung vor der Vereinigung entstehen liess, gehörte nach Berzelius der elektrische Charakter zur chemischen Natur des Atoms. Jedes Atom ist der Sitz von elektrischer Kraft, und zwar trägt jedes Atom zwei Pole, einen positiven und einen negativen, von denen im allgemeinen der eine überwiegt und dem Element seine Wesenheit gibt. Es sind also positive und negative Atome zu unterscheiden, und die entgegengesetzt geladenen können sich chemisch verbinden. Da die verschiedenen Atome ungleich stark elektrisch geladen sind, so wird meist durch die Vereinigung zweier Atome noch nicht vollständige elektrische Neutralität eintreten, sondern die binären Verbindungen werden auch noch elektrische — je nachdem positive oder negative — Ladung zeigen und demnach zu weiterer chemischer Betätigung befähigt sein. Man kann sich diese Verhältnisse

durch folgendes Schema veranschaulichen, wobei des leichteren Verständnisses wegen wieder die heutigen Formeln benutzt werden mögen: Kalium ist stark positiv elektrisch, Sauerstoff stark negativ; daher entsteht die Verbindung K_2O . Schwefel besitzt einen schwach positiven und einen stärkeren negativen Pol, so dass Schwefel im allgemeinen zwar nach der negativen Seite neigen wird, dem ganz stark negativen Sauerstoff gegenüber äussert sich aber die Wirksamkeit des positiven Schwefelpols, und es kommt zur Verbindung SO_3 . Da das K_2O das stark positive Kalium, das SO_3 den nur ganz schwach positiven Schwefel enthält, wird der Gesamtcharakter von K_2O positiv, von SO_3 ihm gegenüber negativ sein, und man hat daher die Verbindungsmöglichkeit $K_2O \cdot SO_3$ (schwefelsaures Kalium, „Verbindung zweiter Ordnung“). Als eine analoge Verbindung erscheint das schwefelsaure Aluminium $Al_2O_3 \cdot 3SO_3$, dessen Gesamtcharakter aber wieder weniger positiv und mehr negativ ist als der des schwefelsauren Kaliums, da sich das Aluminium weniger metallisch als das Kalium verhält. Infolgedessen werden die beiden Salze $K_2O \cdot SO_3$ und $Al_2O_3 \cdot 3SO_3$ nochmals sich verbinden können, und als „Verbindung dritter Ordnung“ entsteht der Alaun $K_2O \cdot SO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3$.

Es ist klar, dass sich in dieses dualistische Schema leicht die wichtigsten anorganischen Verbindungen einordnen lassen. Eine Schwierigkeit bildeten nur die Chloride, nachdem durch Davy die elementare Natur des Chlors nachgewiesen war und ähnlich stand es bei den etwas später bekannt werdenden Bromiden und Jodiden (Brom wurde 1826 von Balard, Jod 1811 von Courtois entdeckt). Solange das Chlor als Muriumoxyd aufgefasst wurde, waren die Chloride den Sulfaten ganz analog gebaute Verbindungen; später aber musste zugegeben werden, dass in der Salzsäure eine sauerstofffreie Säure und in den Chloriden sauerstofffreie Salze vorliegen. Dieses Zugeständnis konnte Berzelius dem Drucke der Tatsachen folgend nicht umgehen, aber er verstand sich nur sehr schwer dazu. Er stellte den normalen Salzen die anomalen Haloid-

salze gegenüber und konnte auch nicht mehr die allgemeine Notwendigkeit des Sauerstoffs für die Säurenatur festhalten. Immerhin blieb die elektrochemische dualistische Auffassung der chemischen Verbindungen gewahrt, da das Chlorkalium als das Reaktionsprodukt des positiven K und des negativen Cl einfach zu deuten war.

Komplizierter lagen die Verhältnisse bei den organischen Verbindungen, deren Zahl und Bedeutung immer mehr zu wachsen begann. Hier handelte es sich stets um dieselben Elemente, und es war zunächst unverständlich, wie man die wechselnden Eigenschaften der vielen Körper auf die verschiedene elektrische Polarität weniger Grundstoffe dualistisch zurückzuführen vermochte. Da erschien als Leitmotiv in diesem Wirrsal die Untersuchung von Liebig und Wöhler über das Radikal der Benzoesäure; sofort wurde diese Arbeit von Berzelius aufgegriffen und zur Grundlage der Theorie der organischen Verbindungen gemacht.

Zum ersten Male haben wir eben die Namen Liebig und Wöhler genannt, deren Wirken und Schaffen wohl am nachhaltigsten von allen deutschen Chemikern die Entwicklung unserer Wissenschaft beeinflusst hat. Wenn noch heute die organische Chemie ihre Hauptstätte in Deutschland findet, so geht diese Tatsache auf die glänzenden Leistungen von Liebig und Wöhler zurück, und wenn noch bis in die Jetztzeit die Studierenden aller Länder deutsche Laboratorien aufsuchen, um ihre Ausbildung zu vollenden, so sehen wir den Anfang dieser wissenschaftlichen Machtstellung Deutschlands in den bescheidenen Arbeitsräumen von Giessen und Göttingen, in denen Liebig und Wöhler ihre Schüler zu Gelehrten erzogen.

Justus Liebig wurde am 12. Mai 1803 zu Darmstadt geboren, und schon das väterliche Drogen- und Farbensgeschäft weckte in dem aufmerksamen Knaben das Interesse für chemische Fragen. Besonders das Knallsilber, dessen explosible Eigenschaften damals auf Jahrmärkten und Messen zu wirklichen Knalleffekten benutzt wurden, bildete bereits in

Liebigs frühen Jugendjahren den Gegenstand seiner Versuche. Um seiner Vorliebe für Chemikalien und Reaktionen Rechnung tragen zu können, sollte er Apotheker werden, aber da ihn die praktische Seite dieser Tätigkeit gar nicht reizte, war es ein grosses Glück für ihn, dass ihm sein Vater schliesslich die Einwilligung gab, um Chemie zu studieren, ohne irgend welche praktische Nebenabsichten dabei zu verfolgen. Er bezog die Universitäten Bonn und Erlangen; doch hat Liebig später auf diese Studienjahre nicht mit besonderer Dankbarkeit zurückgesehen, soweit es sich um die Erwerbung chemischer Kenntnisse handelt. Bitter beklagte er sich in einer kurzen Skizze seines Lebenslaufes, die er zu schreiben begonnen hatte, dass er nichts von praktischer Chemie habe lernen können, weil der Professor selbst nichts davon verstand. Unterrichtslaboratorien, wie sie heute überall zur Verfügung stehen, gab es damals nicht, und unbefriedigend erschien Liebigs heissem Bemühen um seine Wissenschaft der Aufenthalt an den deutschen Hochschulen. Sein Blick richtete sich sehnstüchtig nach Paris, das derzeit als eine Hochburg der chemischen Wissenschaft gelten konnte und wo ausser den französischen Chemikern, die wir im vorhergehenden schon genannt haben, noch viele andere eine glänzende experimentelle Tätigkeit entfalteten. Auch Alexander von Humboldt lebte oft im Kreise dieser Gelehrten und durch seine Vermittlung gelang es Liebig, dem ein landesherrliches Stipendium den Weg nach Paris ermöglicht hatte, Aufnahme im Laboratorium von Gay-Lussac zu finden; hier entstanden Liebigs erste wissenschaftliche Untersuchungen, und zwar knüpften sie an die Liebhabereien des Knaben an; mit Studien über die knallsauren Salze verdiente sich Liebig die Sporen, und diese Arbeiten machten so grosses Aufsehen in den Kreisen der wissenschaftlichen Chemiker, dass 1824 der knapp dreiundzwanzigjährige Liebig zum Entsetzen aller Bureaukraten und Zopfträger Professor der Chemie in Giessen wurde. Aber vergessen sind sie heute alle, die an der Giessener Universität dem jungen Professor unwilligen Widerstand lei-

steten, erhalten blieb einzig und allein der Ruhm, den Liebig's Wirksamkeit der Universität Giessen durch eine dreissigjährige Forscher- und Lehrtätigkeit brachte. Hier entstand Liebig's Methode der organischen Elementaranalyse, durch welche ein systematisches Studium der organischen Verbindungen überhaupt erst möglich wurde, hier entstanden seine unzähligen experimentellen und theoretischen, literarischen und kritischen Werke, durch welche das Rad der Wissenschaft in dauernder Umdrehung erhalten wurde, hier entstand ein systematisch-praktischer Unterrichtsgang für Studierende der Chemie, der vorbildlich bis heute geblieben ist, hier fasste Liebig die Idee, seine chemischen Kenntnisse und Erfahrungen auf Physiologie und Landwirtschaft anzuwenden. Liebig war eine leidenschaftliche Natur; er war immer gleich Feuer und Flamme für oder gegen, und oft hat Wöhler den Freund beruhigen müssen und versucht, Verbindungen zwischen Liebig und anderen Fachgenossen wieder herzustellen, die Liebig's hastiges Temperament im Eifer der wissenschaftlichen Kämpfe unsanft zerriss. Gewiss war dieser gewaltige Enthusiasmus, den man aus Liebig's blitzendem Auge funkeln sah, manchmal fehlerhaft, und häufig schoss Liebig's Kampfnatur übers Ziel hinaus, aber in diesem Feuerkopfe steckte eben eine Genialität, die wie im Streite so auch in der Grösse der Leistungen keine Grenze kannte. Es ist nicht wunderbar, dass ein Mann, der mit solcher Leidenschaft seinem Berufe, also auch seinen Pflichten als akademischer Lehrer nachkam, körperlich stark mitgenommen wurde, und Liebig's Briefe an Wöhler sind angefüllt mit Klagen über seine Gesundheit. Mit schwerem Herzen entschloss sich Liebig daher, 1852 einem Rufe nach München zu folgen, wo ihm zugestanden war, dass er keinen Laboratoriumsunterricht mehr zu erteilen brauchte, und hier hat er in rastloser Arbeit bis zum 18. April 1873 gelebt. In seiner Giessener Zeit erscheint Liebig als der grosse Chemiker, dessen Arbeiten den Gang unserer Wissenschaft mitbestimmen, in München wirkte er als Begründer der physiologischen und Agrikultur-

chemie, und hell und klar steht sein Bild vor uns, gross als Mensch, gross als Forscher, gross als praktischer Träger unserer Kultur.

Eng befreundet mit ihm und untrennbar neben ihm in der Geschichte unserer Wissenschaft steht Friedrich Wöhler. Gleich gross war er als Forscher und Denker, aber gerade entgegengesetzt in seinem Temperamente. Wo Liebig feurig, unduldsam und hastig fortschreitend erschien, war Wöhler emsig, ruhig, milde und unablässig tätig. Eine abgeklärte Weisheit umspielt das Haupt dieses Mannes, der von früher Jugend bis zum höchsten Alter der reinen Wissenschaft der treueste Diener war. Friedrich Wöhler wurde im Jahre 1800 am 31. Juli in Eschersheim bei Frankfurt geboren und studierte zuerst Medizin. Der Heidelberger Chemiker L. Gmelin (vgl. Seite 66) führte Wöhler in die chemische Wissenschaft ein und veranlasste ihn, diese zum Hauptgegenstand seiner Studien zu wählen. Auf seine Empfehlung ging Wöhler zur Ausbildung nach Schweden zu Berzelius, wo er mit diesem, seinem grossen Lehrer, in einen innigen Freundschaftsbund trat, der bis zu Berzelius' Tode trotz mancher Meinungsverschiedenheit im einzelnen angedauert und durch gegenseitige Anregung reiche Früchte getragen hat. 1824 kehrte Wöhler nach Deutschland zurück und wurde zuerst Lehrer der Chemie an der Gewerbeschule in Berlin, wo er die unvergessliche Synthese des Harnstoffs ausführte, und dann an der Gewerbeschule in Cassel. 1836 siedelte er als Professor der Chemie nach Göttingen über und starb dort am 23. September 1882. Eine grosse Schule hervorragender Chemiker trauerte an seinem Grabe, und mit gleicher Bewunderung wie auf Liebig sehen wir auf Wöhler, dessen glänzende Untersuchungen überall grosse Fortschritte unserer Wissenschaft bezeichnen.

Durch brüderliche Freundschaft waren Liebig und Wöhler verbunden, und die Entstehung dieser engen Beziehungen bildet auch ein Stück Geschichte unserer Wissenschaft. Zu den knallsauren Salzen, welche Liebig in seiner Erstlingsarbeit be-

schrieben hatte, gehörte das knallsaure Silber, dessen prozentische Zusammensetzung durch eine genaue Analyse gegeben war. Bei der Bearbeitung der Zyansäure beschrieb Wöhler unter anderen Salzen auch das zyansaure Silber, und als diese Untersuchungen verglichen wurden, ergab sich das merkwürdige Resultat, dass die Analysenzahlen für beide Salze gleich waren. Es lag nahe, hier einen analytischen Fehler zu vermuten, aber sowohl Liebig als auch Wöhler konnten den Nachweis führen, dass ihre verschiedenen Salze wirklich den angegebenen Gehalt besaßen, dass ein Analysenfehler ausgeschlossen war und dass hier tatsächlich zwei Körper trotz gleicher chemischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften zeigten. In das Gebiet dieser Erfahrungen gehörte bald auch die Entdeckung von C_4H_8 durch Faraday 1825, das die gleiche Zusammensetzung wie Aethylen hatte, und 1828 die Vergleichung von zyansaurem Ammonium und Harnstoff durch Wöhler. 1830 beobachtete Berzelius einen analogen Fall bei der Weinsäure und Traubensäure, und so waren die ersten Beispiele der Isomerie entdeckt. Berzelius entwickelte bald den Isomeriebegriff weiter, indem er bei den „isomerischen Verbindungen“ Polymerie und Metamerie unterschied, je nachdem die Substanzen verschiedenes oder gleiches „Atomgewicht“ besaßen; 1841 hat er noch für Isomerieerscheinungen der Elemente den Namen Allotropie eingeführt.

Wöhlers Untersuchungen über die Zyansäure bilden noch in einer anderen Beziehung einen Meilenstein in der Entwicklung nicht nur der Chemie sondern der Naturwissenschaften überhaupt. Im Jahre 1828 beobachtete er, dass das zyansaure Ammonium beim Erhitzen sich in einen anderen Körper umwandelt, der sich bei der Prüfung als der schon lange bekannte Harnstoff erwies. Zum ersten Male war es damit gelungen, ein Produkt des organischen Stoffwechsels ausserhalb des Organismus im Laboratorium herzustellen; die erste Synthese einer organischen Verbindung war geglückt. Dieses Resultat war von umgestaltender Wirkung auf die chemischen Ansichten über die Bildungs-

möglichkeiten organischer Körper, aber weit darüber hinaus auch noch auf die allgemeinen Prinzipien der wissenschaftlichen Erkenntnis. Denn es war jetzt nachgewiesen, dass Produkte des tierischen Stoffwechsels unter denselben Bedingungen und nach den gleichen Methoden entstehen, wie die anorganischen Verbindungen, welche im Laboratorium hergestellt werden. Die Annahme einer besonderen „Lebenskraft“ für die vegetativen Prozesse des lebenden Körpers, durch welche die anorganischen und organischen Verbindungen in zwei Klassen geschieden werden, war damit beseitigt, und allmählich begann sich für die organische Chemie diejenige Definition einzubürgern, die noch heute gültig ist, nämlich dass es sich hier um die Chemie der Kohlenstoffverbindungen handelt.

Bei Gelegenheit der merkwürdigen Analysenergebnisse von knallsauren und zyansauren Salzen, von denen eben die Rede war, hatte sich zwischen Liebig und Wöhler ein Briefwechsel entsponnen, der den Grund zu ihrer Bekanntschaft bildete und aus dem später ihre für unsere Wissenschaft so fruchtbare Freundschaft entstand. Der rege Austausch von Ansichten und Arbeitsinteressen in den Briefen führte bald zu dem Wunsche, eine gemeinsame Untersuchung zu beginnen, und nach einiger Ueberlegung wählten die beiden dazu die experimentelle Erforschung der Benzoesäure und des Bittermandelöls 1832. Ihre Ergebnisse waren von grundlegender Bedeutung. Nicht nur dass eine grosse Zahl neuer und wichtiger Beobachtungen ein Muster einer experimentellen Untersuchung lieferte, sondern vor allem trat in diesen Studien klar der Begriff des chemischen Radikals hervor, den die früheren Arbeiten von Gay-Lussac über das Zyan und von Dumas und Boullay über das Aetherin noch zu keiner allgemeinen Anerkennung hatten bringen können. Hier wurde gezeigt, dass in einer ganzen Reihe von Verbindungen, die mit der Benzoesäure in chemischer Beziehung standen, eine bestimmte Gruppe von Atomen als unveränderlicher Komplex trotz sonstiger chemischer Um-

wandlungen erhalten blieb. Während in den organischen Verbindungen die Atome als konstante stoffliche Grundlagen erschienen, bildete bei den organischen Stoffen das Radikal eine unveränderliche zusammengehörige Atomgruppierung. Begeistert griff Berzelius diese Feststellung des Radikals als einer selbständig existierenden und unveränderlichen Gruppierung von Atomen auf. Wie sich dualistisch nach seiner elektrochemischen Theorie die anorganischen Verbindungen aus den Elementen aufbauten, so spielte nunmehr in den organischen Substanzen das Radikal die Rolle des Atoms, und indem dem Benzoyl bald andere Radikale zur Seite gestellt wurden, wie das Aethyl, begann der Zusammenhang eines komplizierten und geistvollen Systems der organischen Verbindungen, in welchem diese als Oxyde, Hydrate etc. der verschiedenen Radikale aufgefasst wurden. Ich will es nicht als meine Aufgabe ansehen, den vollständigen Entwicklungsgang dieser Radikaltheorie in seinen verschiedenen Phasen ausführlich zu schildern; klar ist jedem, der das Wesen der organischen Chemie kennt, wie der Radikalbegriff noch heute eine grosse Bedeutung besitzt, wie aber natürlich die Darstellung aller organischen Verbindungen als dualistischer Radikalformeln bei der immer mehr wachsenden Anzahl bekannt werdender Körper schliesslich den Tatsachen einen unerträglichen Zwang antat.

Von zwei Seiten besonders traten die Erfahrungen gegen die ausschliesslich dualistische Schreibweise der chemischen Verbindungen hervor. Die eine Seite betonte die Tatsachen, die man bei den Säuren und Salzen beobachtete. Berzelius hatte nach Lavoisier die Säuren als Oxyde und die Salze als eine Verbindung zweiter Ordnung aus Säure und Metalloxyd angesehen; nur langsam hatte er sich entschlossen, für diese Auffassung eine Ausnahme bei dem Falle zuzulassen, dass die Halogene in Betracht kamen. Aber auch für die anderen Säuren und Salze reichte schliesslich diese Anschauung nicht mehr aus, wie die immer häufiger werdenden Konstatierungen von mehrbasischen Säuren und besonders die Untersuchungen von Th. Graham (1805—1869) über die Phosphorsäuren zeig-

ten. Hier konnte mit Sicherheit bewiesen werden, dass dasselbe Oxyd mit wechselnden Wassermengen verschiedene Säuren ergab, dass also das Wasser ein integrierender Bestandteil der Säuren ist. Betrachtete man schliesslich die Tatsache, dass doch die Trennung der sauerstoffhaltigen Säuren und der Salzsäure nur der Theorie zuliebe gemacht war, so wurde klar, dass schliesslich eine Formulierung für Säuren und Salze aufkommen musste, die sich von der dualistischen Sauerstoffsäureformulierung prinzipiell unterschied. Es war Liebig, der trotz Berzelius' entschiedenstem Widerstande diese neuen Definitionen gab: Säuren sind Wasserstoffverbindungen, in denen der Wasserstoff durch Metalle vertreten werden kann. So entstehen die Salze, und nach der Zahl der vertretbaren Wasserstoffatome ist die Basizität der Säure bestimmt. Die Salz- und Säureformel ist somit nicht notwendig ein dualistisches Gebilde, sondern vielmehr eine Einheit.

Noch viel destruktiver aber für die dualistische Theorie wurde die Substitutionslehre von Dumas, desselben französischen Gelehrten, dessen Dampfdichtenmethode und Angriffe auf die Atomgewichte wir schon vorher erwähnt haben und der hier also zum zweiten Male Berzelius' Wege kreuzte.

Jean Baptiste Dumas ist der genialste französische Chemiker dieser Epoche gewesen. Er war nicht nur ein glänzender Experimentator, dem die Auffindung einer grossen Zahl grundlegender tatsächlicher Ergebnisse gelang — ich erinnere nur aus der organischen Chemie an seine Stickstoffbestimmung, an die Untersuchung des Holzgeistes und die Feststellung der Formel des Chloroforms — sondern auch seine spekulative Begabung machte ihn zu einem Führer unserer Wissenschaft. Er war von leidenschaftlichem Temperamente und darin Liebig nicht unähnlich, aber seine Sucht, sich in den Vordergrund zu stellen und seine wissenschaftlichen Gegner gehässiger als üblich und nötig anzugreifen und zu verdächtigen, machen seinen Charakter uns weniger sympathisch. Dabei war er persönlich von der

grössten Liebenswürdigkeit; Liebig, der 1837 nicht ohne Misstrauen gegen Dumas nach Paris gereist war, wurde durch ihn so eingenommen, dass beide eine Reihe gemeinschaftlicher Arbeiten auszuführen beschlossen; freilich ging bei der Verschiedenheit, die doch das Wesen Liebigs und Dumas' charakterisierte, und bei der Leidenschaftlichkeit, die ihnen beiden eigen war, diese scheinbare Freundschaft nach Liebigs Rückkehr sehr bald wieder in die Brüche. — Dumas war 1800 in Alais geboren, und er begann gleich Liebig seine Laufbahn als Apotheker. In Genf, wo er in einer Offizin tätig war, bekam er durch den Verkehr mit verschiedenen Chemikern die ersten Anregungen zu wissenschaftlichen Arbeiten und — ein seltsamer Zufall oder vielleicht auch wieder mehr als ein Zufall — ebenso wie Liebig von Alexander von Humboldt als junger Mann in das Laboratorium von Gay-Lussac empfohlen wurde, war es auch wieder Humboldt, der 1823 Dumas veranlasste, nach Paris zu gehen. Hier ist er dauernd geblieben und hat dort eine glänzende Tätigkeit entfaltet. Dumas war ein Mann von hervorragender Arbeitskraft und Vielseitigkeit. Wir finden ihn nicht nur als Professor der Chemie in voller Wirksamkeit, sondern wir sehen ihn auch 1848 in bewegter Zeit als Minister seines Landes. Dumas steht vor uns als der gelehrte Theoretiker, der seine Wissenschaft durch zahlreiche Untersuchungen fördert, aber auch als der Mann der Praxis, dessen *Traité de chimie appliqué aux arts* 1828 der Technik zu neuen Erfolgen verhalf und der in seinem Lehrbuche über den chemischen Stoffwechsel 1841 das Gebiet der physiologischen und später auch der landwirtschaftlichen Chemie betrat. Ebenso erkennen wir in seinen *Leçons de la philosophie chimique* 1837 den genialen Menschen, und wir verstehen den Stolz, mit dem er eine vollständige Ausgabe der Werke seines berühmten Landsmannes Lavoisier herausgab. Im Jahre 1884 ist Dumas in Cannes gestorben nach einem Leben reich an Ehren und Arbeit, und wenn gegenüber manchen Heroen unserer Wissenschaft sein Charakterbild in einzelnen Zügen nicht ganz fleckenlos er-

scheint, so gebührt doch der überragenden Grösse dieses Mannes reiche Anerkennung.

Die Arbeiten von Dumas, welche in den dreissiger Jahren umwälzend auf die chemischen Ansichten wirkten, waren Untersuchungen über den Ersatz von Wasserstoffatomen durch Halogene, wie es z. B. in der Essigsäure und der Chloressigsäure der Fall ist. Das war eine Erscheinung, welche der dualistischen, auf die entgegengesetzte Polarität der Elemente begründeten Anschauung von Berzelius über die chemischen Verbindungen strikte widersprach. Denn hier wurde der Wasserstoff, das typisch elektropositive Element, Atom für Atom durch das Chlor, das typisch negative Element, ersetzt, ohne dass eine wesentliche Aenderung der grundsätzlichen Eigenschaften bei Essigsäure und Chloressigsäure eintrat. Schon 1834 sprach Dumas ganz bestimmt den Satz aus, dass ein wasserstoffhaltiger Körper für jedes Wasserstoffatom, das er verliert, ein diesem gleiches Volumen Chlor, Brom oder Jod aufnimmt. Später erkannte Dumas, dass die Ersetzung nicht auf Wasserstoff und die Halogene beschränkt sei, sondern dass Wasserstoff auch durch Sauerstoff vertreten werden kann, und zwar kommt an die Stelle von einem Atom Wasserstoff die diesem äquivalente Menge Sauerstoff, d. h. ein halbes Atom, eine überaus wichtige Erkenntnis, denn hier liegt der erste Anfang unserer Valenzlehre vor. Das allgemeine Ergebnis dieser Dumasschen Versuche lässt sich in mehrfacher Richtung verfolgen: Erstens war nachgewiesen, dass der elektrische Charakter allein die Verbindungsfähigkeit nicht bestimmt, denn der positive Wasserstoff kann durch ein negatives Halogen ersetzt werden (Substitutionstheorie); die Zurückführung der chemischen Verwandtschaft auf elektrische Kraft war zunächst erledigt. Zweitens lehrte die Tatsache, dass die Essigsäure und die Chloressigsäure völlig analoge Verbindungen sind, nach Dumas, „dass es in der organischen Chemie gewisse Typen gäbe, welche bestehen bleiben, auch wenn man Substitutionen vornimmt.“ (Aeltere

Typentheorie). Damit war aber auch die Theorie der Radikale als unveränderlicher Atomkomplexe, welche die organischen Verbindungen zusammensetzen, zerstört; schon 1836 hatte Laurent (vgl. Seite 82) dies durch die sogenannte Kerntheorie zum Ausdruck gebracht, indem er zwischen den Stammkernen, den Radikalen, und den abgeleiteten Kernen, die aus den ersteren durch Substitution entstehen, unterschied. Als Schlussergebnis aus der Substitutions- und Typentheorie folgte Dumas, dass die dualistische elektrochemische Theorie von Berzelius unzutreffend ist, und dem gegenüber sprach er die unitaristische Auffassung aus, die in dem Satze gipfelt: Jede chemische Verbindung bildet ein geschlossenes Ganzes.

Dumas' Ansichten trafen auf den heftigsten Widerstand bei Berzelius; aber auch die deutsche Schule war nicht ohne weiteres geneigt, die alten Vorteile der Radikaltheorie aufzugeben. Bis 1840 ist die chemische Literatur mit zahlreichen Kontroversen für und gegen Berzelius und Dumas angefüllt; der schliessliche Erfolg aber neigte sich auf die Seite von Dumas. Die Beispiele der Substitution wurden immer zahlreicher, die Versuche von Berzelius, neu entdeckte Verbindungen durch Radikale dualistisch zu formulieren, immer gezwungener — selbst vertraute Anhänger und Freunde von Berzelius konnten den Tatsachen nicht länger widerstehen; die unitaristischen Formeln hatten gesiegt.

Zur gerechten Beurteilung ist die Epoche des Kampfes nicht die geeignete Zeit. Den Vertretern der Chemie galt von den vierziger Jahren an die dualistische Formulierung für abgetan, die unitaristische als richtig erwiesen. Aber ist dem wirklich so? Gewiss ist jedes chemische Individuum eine stoffliche Einheit, deren Unität auch in der Formel, wenn dieselbe einen höheren Sinn haben soll, zum Ausdruck kommen muss, und es ist ein grosses Verdienst von Dumas, dies erkannt und durchgesetzt zu haben. Aber wer kann beim Studium der Reaktionen den Dualismus der Verbindungen verkennen? Basiert nicht die Ionentheorie auf dieser Dualität, und wenn

auch die elektrochemischen Produkte der Ionentheorie andere sind als die Bestandteile nach Berzelius, so treten auch diese wieder in die Erscheinung, wenn wir z. B. die thermische Zersetzung von Metallkarbonaten und -hydroxyden ins Auge fassen. Die Reaktionsfähigkeit der Verbindungen ist so wechselnd und mannigfaltig, dass ihr eine Auffassung, die von einem Gesichtspunkte ausgeht, niemals gerecht werden kann. Es ist eine Erkenntnis der fortschreitenden Erfahrung, dass die Gesamtheit der Eigenschaften viel variabler ist als das Schema einer Klassifikation.

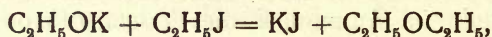
Die weitere Entwicklung der Lehre von der Zusammensetzung chemischer Verbindungen erscheint als eine Vereinigung der Substitutions- und Radikaltheorie. Führend werden hier die Gedanken, welche zwei jüngere französische Chemiker, Karl Gerhardt (1816—1856) und August Laurent (1807 bis 1853) in den vierziger und fünfziger Jahren allmählich zur Ausführung brachten. Die Verdienste dieser beiden Männer im einzelnen stets genau zu trennen ist schwer, da sie sich durch innige Freundschaft verbunden gegenseitig in ihren Arbeiten stark beeinflusst und angeregt haben. Beiden war nur eine verhältnismässig kurze Schaffenszeit beschieden, und der äussere Erfolg, den ihnen das Leben brachte, stand nicht in gerechtem Verhältnis zu ihren Leistungen; viele Verbitterungen und Mißstimmungen haben sie durchgemacht, und die posthume Anerkennung kann keinen Ersatz für herbe Erfahrungen des Lebenden bieten. Fragen wir uns nach dem Grunde der zu geringen Wertschätzung, mit der Gerhardt und Laurent von ihren Zeitgenossen vielfach behandelt wurden, so liegt dieser wohl darin, dass in den Naturwissenschaften allgemein nur diejenigen Theoretiker auf baldige Anerkennung rechnen können, deren Namen durch experimentelle Erfolge bereits einen grossen Hintergrund haben. So war es bei Berzelius, Liebig, Wöhler und Dumas. Die Experimentalforschungen von Gerhardt und Laurent stehen aber hinter ihren theoretischen Ideen zurück; manche tatsächlichen Unrichtigkeiten und Uebertreibungen in ihren Arbeiten

über spezielle Fragen hatten sogar nicht ohne Ursache ein Misstrauen gegen ihre Leistungen überhaupt geweckt, und so liegt in ihrem Schicksale vielleicht doch auch wieder eine gewisse Gerechtigkeit.

Die experimentellen Untersuchungen hatten damals eine Reihe von organischen Stoffen kennen gelehrt, welche unzweifelhaft mit einfachen anorganischen Verbindungen im Zusammenhange standen und deren Formeln aus ihnen abgeleitet werden konnten. So erhielt 1849 Adolf Wurtz (1817—1884) durch Einwirkung von Kalilauge auf Cyansäureäther Verbindungen, welche dem Ammoniak äusserst ähnlich waren und deren Zusammensetzung sich angeben liess, wenn man sich vorstellte, dass im Ammoniak die Wasserstoffatome graduell durch Methyl, Aethyl und ähnliche Radikale ersetzt wurden. Gerhardt dachte sich freilich unter Radikal nicht selbständig existierende Bestandteile im Berzeliusschen Sinne, sondern nur bestimmte Atomkompositionen, welche sich bei vielen Reaktionen unzersetzt von einer Verbindung in die andere überführen lassen. Noch wichtiger wurde es, als es August Wilhelm Hofmann (1818—1892) gelang, diese Körper direkt aus Ammoniak und Jodalkyl darzustellen, wobei man gewissermassen experimentell den Eintritt der Radikale an die Stelle der Wasserstoffatome demonstrieren konnte. Alle diese Verbindungen, die Amine, gehörten also dem gleichen Typus, dem Ammoniak, an.

In ähnlicher Weise leitete Laurent bereits 1846 Alkohole und Aether vom Typus des Wassers ab, indem er für das Wasser die Formel H_2O zugrunde legte und die Formeln der Alkohole durch Ersatz eines Wasserstoffatoms und die der Aether durch Ersatz beider Wasserstoffatome veranschaulichte. Freilich musste zu diesem Zwecke die Formel des Wassers als H_2O erst sicher gestellt sein, und das war noch keineswegs der Fall. Wir hatten früher (vgl. Seite 66) davon gesprochen, wie die Lehre von den Atomgewichten gegen Ende der zwanziger Jahre in die grösste Verwirrung geraten war, und die Begriffe Atom und Aequivalent dauernd

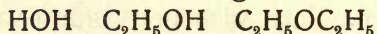
durcheinander gebraucht wurden. Im allgemeinen war man geneigt, den Aequivalentzahlen weit mehr zu vertrauen, als den Atomgewichten, und da die quantitative Analyse ergab, dass im Wasser auf ein Gewichtsteil Wasserstoff acht Gewichtsteile Sauerstoff kommen, so schrieb man die Aequivalente $H = 1$ und $O = 8$ und die Formel des Wassers $= HO$. Von diesem Verbindungstyp liessen sich aber Alkohole und Aether nicht ableiten, und doch musste ein Zusammenhang zwischen ihnen bestehen, wie aus den Arbeiten von Williamson (1824—1904) hervorging. Die von diesem bewirkte Synthese von Aether aus Kaliumäthylat und Jodäthyl liess sich kaum anders deuten als nach der Formel



und als Williamson gar noch die gemischten Aether entdeckte



konnte kein Zweifel mehr daran sein, dass zwischen Wasser, Alkohol und Aether die Beziehung



bestehen musste, dass also Alkohol und Aether dem Typus H_2O zugehörten.

War nun aber die Formel des Wassers H_2O und nicht HO , dann kam man mit den Aequivalentgewichten für die Formulierung der Verbindungen nicht aus, und die Atomgewichte traten wieder in den Vordergrund. Zu dem gleichen Gesichtspunkte führten noch weitere Erfahrungen. Gelegentlich der Aufstellung seiner Resttheorie, die wohl den ersten Anfang der hier in zwei Fällen bereits behandelten neueren Typentheorie (im Gegensatz zur älteren von Dumas vgl. S. 80) bildet, hatte Gerhardt hervorgehoben, dass bei den Reaktionen organischer Verbindungen aus jeder leicht ein Element austritt, und dass diese ausgetretenen Elemente einfache stabile anorganische Verbindungen ergeben, während die „Reste“ der ursprünglichen Substanzen einen neuen Stoff liefern. Diese einfachen stabilen Verbindungen sind beispielsweise Wasser, Kohlendioxyd, Ammoniak oder Chlorwasser-

stoff. 1842 machte nun Gerhardt darauf aufmerksam, dass die bei den organischen Reaktionen abgeschiedenen Mengen Wasser, Kohlendioxyd usw. niemals einem Aequivalent sondern immer einem Multiplum, häufig dem doppelten des Aequivalents, entsprachen, und das musste zu der Auffassung führen, dass die den Elementen vergleichbaren Gasvolumina diejenigen sind, welche zwei Atomen Wasserstoff oder Sauerstoff zugehören. Vor allem Laurent ging jetzt mit Bestimmtheit auf den bereits 1811 von Avogadro betonten Begriff der Molekel zurück, indem als Molekelgewicht, gleichviel ob es sich um ein Element oder eine Verbindung handelte, diejenige Gewichtsmenge definiert wurde, welche unter gleichen äusseren Bedingungen als Gas denselben Raum einnimmt wie zwei Atome Wasserstoff. Die Molekel ist nach Laurent die kleinste Menge, welche man anwenden muss, um eine Verbindung zustande zu bringen, das Atom ist die kleinste Menge eines Elementes, die in Verbindungen vorkommt.

Es ist begreiflich, dass diese Gerhardt-Laurentschen Ueberlegungen über Atom und Molekel nicht sofort Anerkennung fanden, aber es dauerte nicht lange, bis dies doch der Fall wurde. 1858 zeigte Stanislaus Cannizzaro (1826—1909), dass man alle physikalischen und chemischen Relationen zusammenfassen kann, wenn man diejenigen Zahlen als Atomgewichte betrachtet, die man einerseits aus den Dampfdichten und anderseits aus dem Dulong-Petitschen Gesetz ableitet. Betrachten wir die Verhältnisse, so müssen wir sagen, dass die Atomgewichte nicht wie die Verbindungsgewichte experimentell bestimmbare Werte sind, sondern diejenigen Multipla oder Submultipla der Verbindungsgewichte, welche es gestatten, die chemischen Verbindungen in möglichst einfacher Weise zu formulieren, eine Schreibart zu erhalten, durch welche analoge Verbindungen auch analog zusammengesetzt erscheinen, und Beziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente und Verbin-

dungen darzustellen. Indem Laurent und Gerhardt die chemische und Cannizzaro die allgemeine Einheitlichkeit der Atomgewichtslehre entwickelten, war auch ihr Sieg bereits entschieden, und vom Ende der fünfziger Jahre an ist die Tabelle der Atomgewichte abgesehen von einzelnen Korrekturen erhalten geblieben.

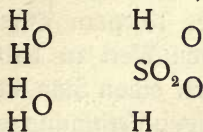
An zwei Beispielen ist bereits der Grundgedanke der Typentheorie entwickelt worden. Gerhardt suchte die Gesamtheit aller organischen Verbindungen auf vier Typen H_2 , HCl , H_2O , H_3N zurückzuführen, zu denen später Kekulé (vgl. S. 90) noch den Typus H_4C fügte, indem an die Stelle eines oder mehrerer Wasserstoffatome organische Radikale eintraten. Gerhardt war sich vollkommen darüber klar, dass es sich dabei nicht um eine „Erklärung“ der chemischen Verbindungen handele, sondern nur um eine Klassifikation, und von diesem Gedanken aus verglich er die Typentheorie mit einem Kartenspiel, das nach den Farben und dem Wert einzelner Blätter aufgelegt wird. Nicht die „Wahrheit“ sondern die „Nützlichkeit“ ist das Prinzip der Typenlehre.

In mehrfacher Weise wurde die Typentheorie erweitert. Die Beobachtung von Schiel 1842, dass die Alkoholradikale eine Reihe bilden, deren einzelne Glieder um CH_2 differieren, dehnte Gerhardt zur Vorstellung der homologen Reihen aus, deren Vertreter eine grosse chemische Analogie zeigen, und bald nachher wies Hermann Kopp (1817 bis 1892) die entsprechende Verwandtschaft der Reihenglieder auch in physikalischer Hinsicht (Molekularvolumina, Siedepunkte usw.) nach.

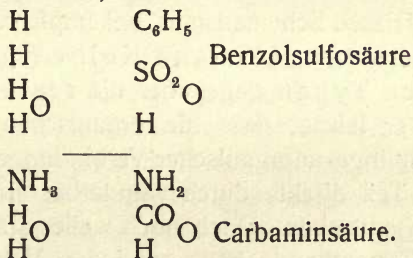
Eine andere Ergänzung war es, dass man den Grundtypen Nebentypen an die Seite stellte, z. B. wenn man, um die Merkaptane und andere geschwefelte Verbindungen zu registrieren, neben dem Typus H_2O die Nebenform H_2S gebrauchte.

Als eine erhebliche Komplizierung des Systems erscheint die Tatsache, dass es bei manchen Verbindungen nur mög-

lich war, sie auf die Grundtypen zurückzuführen, wenn man diese verdoppelte (Williamson 1851), z. B.



oder wenn man gar einen Stoff auf zwei Typen bezog (gemischte Typen, Kekulé 1857) z. B.



Die Wichtigkeit der Typentheorie zur Klassifizierung der organischen Verbindungen ergibt sich am besten aus der Tatsache, dass uns noch heute der Begriff der Typen geläufig ist, dass auch wir die Amine als Derivate des Ammoniaks auffassen oder Alkohole und Aether von der Formel des Wassers ableiten. Und nicht nur für die Klassifizierung und Registrierung war die Typentheorie von Wert. Wenn es sich darum handelte, Verbindungen wie die Amine auf das Ammoniak zurückzuführen, wurde ein Zusammenhang zwischen den Verbindungen konstatiert, der sowohl in ihren Eigenschaften als auch ihrer Synthese tatsächlich erwiesen war. Aber in der Typentheorie lag die Gefahr, dass man daran denken konnte, das Studium eines Stoffes dann als abgeschlossen zu betrachten, wenn man seine durch die Analyse gefundene Formel auf einen „Typus“ bezogen hatte, auch ohne dass das Verhalten des Stoffes auf diesen Typus wies. Es war nicht ausgeschlossen, dass eine öde Schematisierung in der Chemie herrschend wurde, denn es ist klar, dass man irgendwie alle Zusammensetzungen auf irgend einen Typus zurückzuführen vermochte, besonders wenn man noch die ge-

doppelten oder gemischten Typen hinzunahm. Dann war schliesslich der Augenblick nahe, wo man fast vergass, dass die Chemie mit realen Körpern arbeitete, sondern wo nur noch die Formel einen Wert zu haben schien, einen Wert, aber keinen Sinn, denn einen Sinn bekommt die Formel nur dann, wenn sie diejenigen Verbindungen zusammenfasst, deren Eigenschaften zusammen gehören, wenn die Formel ein Ausdruck für das Verhalten des Stoffes ist.

Diesen Schematismus bekämpft zu haben, ist das grosse Verdienst von Hermann Kolbe (vgl. S. 90), der den formalen Typen gegenüber die realen Typen betonte, indem er lehrte, dass die organischen Körper durchweg Abkömmlinge anorganischer Verbindungen sind und aus diesen, zum Teil direkt, durch wunderbar einfache Substitutionsprozesse entstehen. Doch noch weiter drängte die Entwicklung. Die Typentheorie hatte auf jeden Versuch zur Erklärung der chemischen Verbindungen verzichtet; auf die Dauer aber kann sich die Wissenschaft nicht ohne bestimmte Vorstellungen über ihre grundlegenden Substrate behelfen. Mag man über den Wert von Erklärungen in den Naturwissenschaften auch verschieden denken, die Geschichte der Wissenschaften ebenso wie die Psychologie unseres wissenschaftlichen Arbeitens lehren übereinstimmend, dass nur an der Hand von Vorstellungen, die als Leitmotive das Denken regeln, eine fortschreitende Entwicklung unserer Kenntnisse tatsächlich möglich ist.

Berzelius hatte das Zustandekommen chemischer Verbindungen auf eine verschiedene Polarität der Atome zurückzuführen gesucht und diese Polarität mit der bekanntesten physikalischen polaren Kraft, der Elektrizität, identifiziert. Der Berzeliussche Dualismus schien durch Dumas und die unitaristischen Formeln beseitigt, wenn wir auch heute sagen müssen, dass der Dualismus zweifellos gewissen Eigenschaften der Elemente und Verbindungen Rechnung trägt; damals aber musste zunächst zur Veranschaulichung der chemischen Bindungsfähigkeit eine Kraft in Anspruch genommen werden, bei der eine Polarität nicht als wesentlich in Betracht kam;

diese Kraft legte man in die Atome hinein, und es entstand die Lehre von der Wertigkeit oder Valenz.

Als Begründer dieser Vorstellung ist in erster Linie Edw. Frankland (1825—1899) und in zweiter Hermann Kolbe zu nennen, zwei Männer, die durch Freundschaft verbunden waren, und wir finden hier wieder ein Beispiel für den in unserer Wissenschaft nicht seltenen Fall, dass wechselseitig persönliche Bande wissenschaftliche Anregungen erweckten und erhielten.

Bei der Betrachtung einer grossen Zahl von Verbindungen des Stickstoffs, Phosphors, Arsens und Antimons war es Frankland 1853 aufgefallen, dass die Zahl der mit einem Atom dieser Elemente verbundenen Atome anderer Elemente drei oder fünf ist, und diese Beobachtung erweiterte sich ihm zu einer allgemeinen Regelmässigkeit über die Bindungsfähigkeit der Grundstoffe überhaupt: „Es erhellt,“ sagt er, „aus den eben angeführten Beispielen hinlänglich, dass eine solche Tendenz oder eine solche Gesetzmässigkeit herrscht, und dass die Affinität des sich verbindenden Atoms der oben genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome, ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben, befriedigt wird.“ Damit war ausgesprochen, dass jedem Atom eines Elementes die Fähigkeit zukommt, nur eine bestimmte Anzahl von Atomen anderer Elemente zu binden, und diese Sättigungskapazität oder, wie wir es heute nennen, diese Wertigkeit oder Valenz schwankte bei den Elementen der Stickstoffreihe zwischen drei und fünf. Von Bedeutung war es, dass in den dieser Abhandlung folgenden Jahren die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs erkannt wurde, denn dieses Element als der typische Grundstoff der organischen Verbindungen spielte ja eine besonders hervorragende Rolle, und erst als seine Wertigkeit festgestellt erschien, konnte es möglich werden, die Lehre von der Wertigkeit zur Deutung der organischen Stoffe ganz allgemein heranzuziehen. Die Kenntnis von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs ver-

danken wir in erster Linie H. Kolbe und A. Kekulé 1858; aber zwischen der Kolbeschen und der Kekulé'schen Auffassung über die Valenz bestand ein sehr erheblicher Unterschied, der eine lange Diskussion zur Folge hatte.

Hermann Kolbe (1818—1884) war eine der markantesten Persönlichkeiten, welche in der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts in unserer Wissenschaft wirkten. Gleich ausgezeichnet als experimenteller wie als theoretisierender Forscher hat er an dem Emporblühen speziell der organischen Chemie einen hervorragenden Anteil gehabt und auch als Lehrer sich grosse Verdienste erworben. Er war ein geistvoller und bedeutender, aber auch unduldsamer Mann, und ein grosser Teil des von ihm herausgegebenen Journals für praktische Chemie besonders in den Jahren von 1870 bis zu seinem Tode ist angefüllt mit Streitschriften, die einen interessanten Einblick in sein ungezügelttes Temperament geben und sich hauptsächlich gegen Kekulé und seine Schule richten.

August Kekulé von Stradonitz (1829—1896) ist wohl unzweifelhaft der Mann gewesen, welcher der organischen Chemie vom Ende der fünfziger Jahre an den Stempel aufgedrückt hat. Die Strukturchemie, wie wir sie heute haben, ruht auf seinen Lehren, und seine Genialität riss die Zeitgenossen mit fort. Auch er war von feurigem Temperamente, sein blitzendes Auge gab Zeugnis von der Kraft seines Geistes, und stolz verstand er es, seine Ueberzeugung zum Mittelpunkt der chemischen Arbeit zu machen.

Der Streit zwischen Kolbe und Kekulé in der Frage der Valenz betraf ihre Wechselfähigkeit oder Konstanz. Frankland und mit ihm Kolbe sahen die Sättigungskapazität der Elemente als variabel an; hatte doch schon im Beginn Frankland die Sättigungskapazität der Stickstoffgruppe zu drei oder fünf angegeben, und die Tatsache, dass die beiden Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen CO und CO_2 bestehen, wies im Zusammenhang mit zahlreichen anderen Erfahrungen auf die Inkonstanz der Wertigkeit hin. Kekulé

aber vertrat einen anderen Standpunkt. Sollte die Lehre von der Wertigkeit die Gesamtheit der chemischen Verbindungen umfassen, so musste man ihr eine Grundlage von grösster Bestimmtheit geben. Teilte man den verschiedenen Elementen eine wechselnde Valenz zu, dann war die Auffassung der Verbindungen auch wechselnd; die damalige Zeit war aber in ihren Vorstellungen über die chemischen Verbindungen noch nicht so gefestigt, dass ihr ein Klassifizierungsprinzip von Vorteil gewesen wäre, welches einen Wechsel in seiner Basis erlaubt hätte. Kekulé erklärte daher, dass die Valenz eines Atomes konstant sei, so konstant, sagt er einmal, wie das Atomgewicht. Um diese Auffassung durchzuführen, musste er freilich Hilfhypothesen machen, denn die Tatsache, dass Verbindungen wie CO und CO_2 oder NH_3 und NH_4Cl existierten, konnte er natürlich auch nicht bestreiten; er glaubte aber, alle „Ausnahmen von der konstanten Valenz“ durch die Lehre von den ungesättigten Verbindungen und den Additionsverbindungen, die im Gaszustande zerfallen, zusammenfassen zu können.

Ueber diese Hilfhypothesen, die ja allgemein bekannt sind (vgl. S. 95 u. 96), wird noch im folgenden zu sprechen sein. Gewiss ist, dass heute die Lehre von der konstanten Wertigkeit der Elemente nicht mehr zu halten ist, und dass sich unsere Anschauungen über die Valenz mehr an Kolbe und Frankland als an Kekulé anschliessen. Aber für seine Zeit waren die Auffassungen von Kekulé sicher ein Fortschritt. In der Beschränkung zeigt sich der Meister, und bewusst oder unbewusst ist Kekulé's Stellung in der Valenzfrage ein Beispiel dafür. Der Stand der Kenntnisse seiner Zeit brauchte festen Boden unter den Füßen; nur die Lehre der konstanten Valenz konnte ihn geben.

Von der Wertigkeit führte Kekulé die Chemie zu den Struktur- oder Konstitutionsformeln (1858). Wir wissen, dass Kekulé nicht der einzige gewesen ist, dem wir die Fundierung der Strukturchemie verdanken, dass auch andere den Gedanken gefasst und ausgesprochen haben, dass

sich nicht nur Atome verschiedener Elemente sondern auch gleiche Atome, besonders Kohlenstoffatome, gemäss ihrer Wertigkeit in Verbindungen aneinander lagern können. Rührt doch sogar unsere Schreibweise von Strukturformeln, die Atome durch Striche zu verbinden, nicht von Kekulé, sondern von Couper (1831—1892) her; auch Butlerow (1828 bis 1886) und Erlenmeyer (1825—1909) haben in Aufsätzen und Lehrbüchern die Strukturtheorie mit Erfolg vertreten. Aber wie schon mehrfach hervorgehoben, zum grossen Führer der Wissenschaft gehört nicht nur die Fähigkeit des Geistes, sondern auch die Kraft, seine Auffassung durchzusetzen und zu verbreiten, und da erscheint es zweifellos gerecht, wenn Kekulé zuerst als Begründer der Strukturchemie genannt wird.

Sollte auf dem Boden von der konstanten Valenz die Konstitution der organischen Verbindungen ausgeführt werden, so musste man annehmen, dass sich Atome nicht nur mit je einer Wertigkeit binden können, sondern dass auch mehrfache, doppelte oder dreifache, Bindungen auftreten. Diese Vorstellung, mit der heute noch dauernd gearbeitet wird, hat sich ohne Frage bewährt, wenn auch berechtigte Einwendungen dagegen erhoben werden können; überall wo mehrfache Bindungen anzunehmen sind, treten besondere Verhältnisse in den physikalischen und chemischen Eigenschaften auf, und die mehrfache Bindung ist immer ein Anzeichen eines bestimmten Verhaltens. Von allergrösster Wichtigkeit war, dass es Kekulé 1865 gelang, das Benzol durch eine sinngemässe Formel darzustellen, bei der die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs erhalten blieb und welche die Gleichwertigkeit der Wasserstoffatome in einleuchtender Weise zum Ausdruck brachte. Die Lehre von der Konstitution des Benzols bildet einen Meilenstein in der Entwicklung der Strukturchemie; an die Kekulé'sche Ringformel knüpfen die anderen Formeln von Albert Ladenburg (1842—1911), Adolf Claus (1840—1900), Adolf von Baeyer (geb. 1835) an, und mit welcher Exaktheit Beweise über die Konstitution einer Formel gegeben werden können, zeigte die Beweis-

führung von Ladenburg über die Gleichwertigkeit der Wasserstoffatome im Benzol (1876) und die Stellung der Wasserstoffatome zueinander. Zwanglos gelang der Strukturchemie die Erklärung der meisten zahlreichen Isomerien, und auch der von C. Laar und Viktor Meyer (1848—1897) entwickelte Begriff der Tautomerie oder Desmotropie fand hier eine geeignete Darstellung.

Noch eine erhebliche Erweiterung war der Valenzlehre beschieden. Die Strukturformeln Kekulé's lagen in der Schreibebeane, und sie reichten nicht aus, um Isomerien, wie sie bei den Weinsäuren auftraten, zu veranschaulichen, deren allgemeines übereinstimmendes Verhalten die gleiche Konstitution erforderte. Die Unterschiede im Drehvermögen der Lösungen, in der Kristallform und in physiologischer Hinsicht (L. Pasteur 1822—1895) liessen sich aber einfach darstellen, wenn man die Wertigkeiten in den Raum verteilte und das Kohlenstoffatom in ein Tetraeder hineindachte, dessen vier Ecken die vier Valenzen bedeuteten. Diese und analoge räumliche Ergänzungen der Strukturformeln in der Stereochemie 1874 durch Le Bel, J. H. van't Hoff (vgl. S. 110) und J. Wislicenus (1835—1902) machten endgültig die Ergebnisse der Strukturchemie zur sicheren Grundlage der Lehre von den organischen Verbindungen, und die Betrachtungen über eine Stereochemie des Stickstoffs und anderer Elemente (Le Bel, Ladenburg, Hantzsch, Werner, Pope, Wedekind) führten zu weiteren wertvollen Resultaten.

Für die Brauchbarkeit einer naturwissenschaftlichen Theorie dient als Maßstab der tatsächliche Erfolg, der durch sie bewirkt wird. In dieser Beziehung hat die Strukturchemie den allergrössten Ansprüchen Genüge getan. Durch den Abbau auch der kompliziertesten Verbindungen ist uns ein Einblick in ihre Zusammensetzung gegeben worden, und in umgekehrter Arbeit war nunmehr die Synthese der Verbindungen möglich. Ueber diese Ergebnisse klärt jedes Lehrbuch der organischen Chemie in umfassender Weise auf, und am vollständigsten sind die organischen Körper in dem grossen

Werke von Beilstein (1838—1906) gesammelt worden. Von den Produkten des Tier- und Pflanzenkörpers sind mit Ausnahme der Eiweißstoffe Vertreter aller Arten synthetisiert worden, und auch für die Eiweißstoffe ist wenigstens die Aussicht einer Synthese durch Emil Fischers (geb. 1852) geniale Untersuchungen in greifbare Nähe gerückt.

Der Beginn der Entwicklung von Strukturformeln ist wohl nur auf der bestimmten Grundlage der Lehre von der konstanten Valenz möglich gewesen, und dieses Prinzip konnte in der organischen Chemie auch weitgehend durchgeführt werden, da hier meist doch nur wenige Elemente von in der Tat recht einfach valenten Fähigkeiten vorkommen. Nachdem sich aber die Strukturformeln als ein wichtiges Hilfsmittel der chemischen Klassifizierung eingebürgert hatten, führte die Kritik sehr bald über die Konstanz der Valenz hinaus. Die Drei- und Fünfwertigkeit des Stickstoffs liess sich nicht übersehen, und schon 1892 wurde die Konstitution der Isonitrile im Gegensatz zu den isomeren Nitrilen durch die Existenz eines zweiwertigen Kohlenstoffatoms in der Formel veranschaulicht. Neben der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs wurde seine Vierwertigkeit besonders durch A. von Baeyer 1901 endgültig sichergestellt. Die Konstanz der Valenz war also kein allgemeines Schema mehr, in das man ohne weiteres die organischen Verbindungen hineinzwängen konnte. Nur das genaueste Studium der chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Stoffes konnte seine Einordnung in die Vorstellung einer bestimmten Strukturformel liefern. Da zeigten sich nun bei den immer feiner werdenden Untersuchungen über Verhältnisse der Lichtabsorption, der Fluoreszenz, des Leuchtens unter dem Einflusse elektrischer Bestrahlungen Analogien bei gewissen Verbindungen, welche durch die gewohnten Valenzbindungen der Strukturformeln nicht zum Ausdruck kamen; da traten Umkehrungen im Sinne der Drehung des polarisierten Lichtes (Waldensche Umkehrung) und Atomwanderungen bei chemischen Reaktionen ein, die durch die getrennte Stellung der

Atome in den strukturellen Bindungen nicht gedeutet werden konnten; da wurden Regelmässigkeiten bei Additionen von Elementen an Paare von Doppelbindungen gefunden, welche die üblichen Doppelstriche nicht erklärten. Alle diese Tatsachen führten gemeinschaftlich zu der Auffassung, dass die Valenzlehre der älteren Schule nur eine grobe Darstellung für die feinen Beziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften darbietet. Eine neue Umformung der Valenzlehre setzte ein; man gewann die Ueberzeugung, dass bei der Bindung zweier Atome nicht die gesamte Valenz beansprucht wird, sondern dass Bruchteile von Valenzkräften übrig bleiben, welche zur Erläuterung dieser feinen Eigenschaften dienen sollen. So entstand 1899 die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz (J. Thiele, H. Kauffmann), in deren Ausbildung die organische Chemie sich zurzeit befindet, und deren Wichtigkeit noch dadurch erhöht wird, dass sie eine Ergänzung in gewissen Vorstellungen der Elektronentheorie gefunden hat.

Während die Lehre von der konstanten Valenz in der organischen Chemie eine gewisse Zeit hindurch als ein führendes Motiv gewirkt hat, traf sie in der anorganischen Chemie von vornherein auf die grössten Schwierigkeiten. Ist ja doch die Verschiedenwertigkeit bei den meisten Metallen in ihren lang bekannten Verbindungen prägnant ausgebildet und tritt hier viel deutlicher hervor als beim Kohlenstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff, den grundlegenden Elementen der organischen Welt. Kekulé hatte sich bei den anorganischen Verbindungen durch verschiedene Annahmen zu helfen gesucht, die natürlich ähnlich sind wie die Ideen, die ihn auch in der organischen Chemie leiteten.

Um die Existenz einer Verbindung vom Typus NH_4Cl bei der Dreiwertigkeit des Stickstoffs zu erklären, wies Kekulé darauf hin, dass der Salmiak als eine „übersättigte“ Verbindung nicht unzersetzt vergasbar ist, sondern dabei in seine Bestandteile NH_3 und HCl zerfällt, worauf die Dreiwertigkeit des Stickstoffs wieder klar hervortritt. Er nahm hier also ausser den von Atom zu Atom wirkenden Kräften noch eine

molekulare Bindung an und schrieb die Formel des Salmiaks $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$. Diese Erklärung unter Berücksichtigung der Dissoziation lag damals um so näher, als die Frage nach dem Gaszustande des Salmiaks noch in anderer Beziehung eine grosse Wichtigkeit gehabt hat. Nach der Anerkennung der Avogadroschen Hypothese in den fünfziger Jahren bildete die Dampfdichte des Salmiaks, aus der man nur die Hälfte des der Formel entsprechenden Molekelgewichtes berechnen konnte, eine zunächst sehr merkwürdige Unstimmigkeit, bis durch Pebal 1862 gezeigt wurde, dass der Salmiakdampf aus NH_3 und HCl besteht, so dass die Zahl der Molekeln verdoppelt ist (vgl. S. 107).

Für die Frage nach der Konstanz der Valenz war die Vorstellung von molekularen Bindungen keine endgültige Lösung. Einerseits wurde im Phosphorpentafluorid ein Stoff gefunden, der auch im Gaszustande existierte, so dass wenigstens für den Phosphor die Drei- und Fünfwertigkeit nachgewiesen war, somit ein Valenzwechsel prinzipiell auch für die anderen Elemente zugegeben werden musste; anderseits wissen wir heute, dass auch die Dämpfe typischer Verbindungen wie z. B. des Wassers dissoziieren und dass nach allgemeinen Gesetzen die Dissoziation als eine Funktion der äusseren Bedingungen erscheint.

Noch weniger glücklich waren Kekulé's Angaben über die „ungesättigten“ Verbindungen wie das CO , soweit man diesen Betrachtungen überhaupt einen hypothetischen Wert zuschreiben will. Kekulé begnügte sich damit zu sagen, dass die Konstanz der Wertigkeit bei diesen ungesättigten Verbindungen dadurch ausgedrückt sei, dass sie das Bestreben haben, in Verbindungen von der typischen Valenz überzugehen, wobei das dauernde Vorhandensein der zur Konstanz der Wertigkeit erforderlichen, zeitweilig untätigen Valenzen erwiesen werde. Es braucht hier nicht ausführlich besprochen zu werden, wie wenig diese Worte eine Erklärung darstellen, zumal die Unbeständigkeit von Verbindungen wie CO keineswegs als besonders auffällig angesehen werden kann.

Um schliesslich den Valenzwechsel bei den Metallverbindungen zu vermeiden, wurde eine Verdoppelung der einfachen Formeln vorgeschlagen. Damit im FeCl_2 das Eisen nicht zweiwertig und im FeCl_3 dreiwertig angenommen zu werden brauchte, wurden die Formeln $\text{FeCl}_2 = \text{FeCl}_2$ und $\text{FeCl}_3 = \text{FeCl}_3$ geschrieben, bei denen eine konstante Vierwertigkeit des Eisens erschien. Direkte Molekelgewichtsbestimmungen haben jedoch die allgemeine Unzulässigkeit dieser Auffassung dargetan.

An einem Wechsel der Valenz war also in der anorganischen Chemie gar nicht zu zweifeln; aber damit verlor die Valenzlehre zunächst auch an prinzipieller Bedeutung. Wenn man für den Wechsel der Wertigkeit nicht bestimmte Normen aufstellen konnte, war die Ausdrucksweise, dass im FeCl_2 das Eisen zweiwertig und im FeCl_3 dreiwertig ist, nichts als eine Umschreibung der durch die Formel bereits angegebenen Zusammensetzung, und diese Umschreibung war keineswegs einfacher oder klarer als die Formeln selbst. Es zeigte sich aber, dass man bestimmte Vorstellungen über die wechselnde Valenz zu bilden in der Lage war, wenn man die Wertigkeit eines Elementes in Beziehung zu seinem Atomgewicht setzte, wie ja überhaupt alle Eigenschaften der Elemente in Abhängigkeit von dem Atomgewicht erscheinen, ein Ergebnis von grundlegender Bedeutung, welches Ende der sechziger Jahre von D. J. Mendelejeff (1834—1907) und Lothar Meyer (1830—1895) ausgesprochen wurde.

Bald nachdem am Anfang des neunzehnten Jahrhunderts die Bestimmungen von Atomgewichtswerten in Angriff genommen waren, hatte man versucht, Beziehungen zwischen ihnen aufzustellen. Auf Grund der wenig zahlreichen und auch wenig zuverlässigen Zahlen, die 1815 vorlagen, hatten schon Prout und 1817 ähnlich Meinecke die Ansicht ausgesprochen, dass die Atomgewichte ganze Multipla des Wasserstoffatomgewichtes sind und dass dadurch die Vorstellung wahrscheinlich wird, dass der Wasserstoff das Urelement ist, durch dessen Kondensation sich die anderen Elemente bilden. Diese

Annahme konnte aber nicht stimmen, da die immer mehr ausgebildete Analyse bewies, dass gewisse Atomgewichte wie das des Chlors zweifellos keine ganzzahligen Vielfache der Wasserstoffeinheit darstellen. Allerdings gewann im Laufe der Entwicklung der Atomgewichtsbestimmungen die Proutische Hypothese gelegentlich auch wieder an Interesse, z. B. als das von Berzelius zu 12,2 bestimmte Atomgewicht des Kohlenstoffes als falsch erkannt wurde und auf 12,0 korrigiert werden musste. Aber je zahlreicher die Atomgewichtsbestimmungen wurden, desto häufiger traten Abweichungen von ganzen Zahlen auf, und die Höchstleistungen in der Präzisionsanalytik der Atomgewichtszahlen, die in den sechziger Jahren durch J. S. Stas (1813—1891) und in der Jetztzeit durch Th. W. Richards (geb. 1868) und G. P. Baxter vertreten wird, haben die Proutische Idee endgültig erledigt. Dagegen waren gewisse Beziehungen zwischen den Werten der Atomgewichte unverkennbar. Bereits 1817 und 1829 machte Döbereiner darauf aufmerksam, dass die Atomgewichte von in der Dreizahl auftretenden verwandten Elementen derart zusammenhängen, dass das Atomgewicht des mittleren Elementes das arithmetische Mittel aus dem Atomgewicht des leichteren und des schwereren Elementes ist (Regel der Triaden)

$$\begin{array}{l} \text{Ca } 40 \\ \text{Ba } 137 \end{array} \quad \text{Sr } \frac{40 + 137}{2} = 88,5 \quad \begin{array}{l} \text{Li } 7 \\ \text{K } 39 \end{array} \quad \text{Na } \frac{7 + 39}{2} = 23$$

$$\begin{array}{l} \text{Cl } 35,5 \\ \text{J } 127 \end{array} \quad \text{Br } \frac{35,5 + 127}{2} = 81.$$

Weiterhin wurde in den fünfziger Jahren wohl zuerst von Pettenkofer, dann aber in verschiedener Weise noch von vielen anderen Forschern mit mehr oder weniger Erfolg der Versuch gemacht, die Atomgewichte ähnlicher Elemente als Glieder einer arithmetischen Reihe anzusehen; die Kenntnis des Zusammenhangs von bestimmten Elementgruppen wurde dadurch zweifellos wesentlich befördert.

Diese Beziehungen der Atomgewichte konnten damals vielleicht um so mehr Interesse erregen, als die Zahl der be-

kannten Elemente in den sechziger Jahren nicht unerheblich vermehrt wurde und zwar vornehmlich durch eine der glänzendsten Experimentalentdeckungen, die wir überhaupt besitzen, durch die Spektralanalyse (1860) von Robert Wilhelm Bunsen (1811—1902) und Gustav Kirchhoff (1824—1887). Die Untersuchung der glühenden Gase durch den Spektralapparat dehnte das Arbeitsgebiet der Chemie von der Erde über das ganze Himmelsgewölbe aus, und sie lieferte gleichzeitig die Methodik, wie wir heute wissen, den feinsten Einblick in die Welt der Atome zu erhalten, so dass hiermit der Wissenschaft ein Arbeitsgebiet von unübersehbarer Grösse und Bedeutung geschenkt war.

Robert Wilhelm Bunsen ist eine der gewaltigsten Gestalten unserer Wissenschaft. Seine Eigenart und Persönlichkeit zeigen sich im grossen und kleinen, bei der Entdeckung der Spektralanalyse ebenso wie bei der Konstruktion des Bunsenbrenners, bei seinen grundlegenden Forschungen in der Photochemie, bei der Fundierung der Gasanalyse oder der Einführung der Jodometrie. Den wissenschaftlichen Kämpfen seiner Zeit stand er fern; seiner unermüdlichen, stillen Forschernatur entsprach die Teilnahme am Streite der Meinungen nicht, und die organische Chemie, auf deren Gebiete die Hauptströmung der chemischen Arbeit in der Mitte des neunzehnten Jahrhunderts sich ausbreitete, hat er nur zu Beginn seiner Tätigkeit durch eine einzige Untersuchung gefördert, freilich auch hier wieder als Meister, denn seine Abhandlung über die Kakodylverbindungen war nicht nur eine wichtige Stütze der Radikaltheorie, sondern bildet auch den Ausgangspunkt des Studiums der organischen Arsenverbindungen, die heute im Arzneischatze eine so überaus grosse Rolle spielen. Einsam ist Bunsen durchs Leben gegangen, aber zahllos sind die Wirkungen, die seine Arbeit angeregt hat.

Für unsere augenblickliche Betrachtung war die Spektralanalyse deswegen von hohem Werte, weil durch sie Bunsen das Rubidium (1861) und das Caesium (1860) entdeckte und damit die Familie der Alkalimetalle vervollständigte, während

die Untersuchungen der Spektren überhaupt Hinweise auf Zusammengehörigkeiten von Elementen lieferten.

Nachdem 1864 Newlands in unvollkommener Weise nach den Atomgewichten ein System der Elemente aufzustellen versucht hatte, führten Mendelejeff und L. Meyer 1869 unabhängig voneinander diese Bestrebungen zu einem erfolgreichen Ende. Vornehmlich durch Mendelejeff wurde das uns allen geläufige System der Elemente ausgebildet, das wir das periodische System nennen und das dadurch charakterisiert ist, dass die Elemente nach den Atomgewichten geordnet eine Zahl von Horizontal- und Vertikalreihen ergeben, wo die analogen Elemente zusammenstehen, während die Unterschiede zwischen den Eigenschaften der Elemente von Glied zu Glied bestimmte Regelmässigkeiten aufweisen. Die Gesamtheit der Eigenschaften eines Elementes ist durch seine dem Atomgewicht entsprechende Stellung im System vollständig festgelegt, und das Verhalten der Elemente erscheint als eine Funktion ihrer Atomgewichte.

Bekannt ist die erfolgreiche Benutzung des periodischen Systems zur Voraussage neuer Elemente durch Mendelejeff, der bei der ersten Ordnung der Elemente Lücken lassen musste, wo die Differenzen zwischen den Atomgewichten zweier bekannter aufeinander folgender Elemente aussergewöhnlich gross waren. Er nahm so ein Ekabor, ein Ekasilicium und ein Ekaaluminium an, deren Eigenschaften er nach dem Verhalten der Nachbarelemente bestimmte, und in der Tat wurden diese drei Elemente später in der vorausgesagten Weise in der Natur aufgefunden und stehen als Skandium, Gallium und Germanium heute in dem System der Elemente. Auch als W. Ramsay teilweise in Gemeinschaft mit Rayleigh 1894 die Auffindung der Edelgase gelang, führte diese Entdeckung nur zu einer logischen Vervollständigung des periodischen Systems durch die sog. nullte Gruppe.

Wie alle Eigenschaften, so zeigt auch die Wertigkeit in diesem natürlichen System der Elemente eine ausge-

sprochene Periodizität, die wir deutlich erkennen, wenn die Verbindungstypen mit Wasserstoff oder Halogen einerseits und mit Sauerstoff andererseits berücksichtigt werden. Betrachten wir die Zahl der Wasserstoff- oder Halogenatome, die sich mit den Elementen der Gruppen vereinigen, so finden wir

die Heliumreihe bindet pro Atom 0 Atome Wasserstoff od. Halogen

„ Lithiumreihe	„	„	1	„	„	„	„
„ Berylliumreihe	„	„	2	„	„	„	„
„ Borreihe	„	„	3	„	„	„	„
„ Kohlenstoffreihe	„	„	4	„	„	„	„
„ Stickstoffreihe	„	„	3	„	„	„	„
„ Sauerstoffreihe	„	„	2	„	„	„	„
„ Fluorreihe	„	„	1	„	„	„	„

Die Zahl der gebundenen Atome steigt also von Null bis vier und sinkt dann wieder ebenso regelmässig. Stellen wir analog die höchsten typischen (nicht superoxydartigen) Sauerstoffverbindungen der Elemente zusammen, so ergibt sich die Heliumreihe bindet pro Atom . . . 0 Atome Sauerstoff

„ Lithiumreihe	„	„	„	• •	$\frac{1}{2}$	„	„
„ Berylliumreihe	„	„	„	• •	1	„	„
„ Borreihe	„	„	„	• •	$1\frac{1}{2}$	„	„
„ Kohlenstoffreihe	„	„	„	• •	2	„	„
„ Stickstoffreihe	„	„	„	• •	$2\frac{1}{2}$	„	„
„ Sauerstoffreihe	„	„	„	• •	3	„	„
„ Fluorreihe	„	„	„	• •	$3\frac{1}{2}$	„	„
„ Eisenreihe	„	„	„	• •	4	„	„

Die Bindungswerte für Sauerstoff wachsen regelmässig.

Mendelejeff schloss daraus, dass es eine Maximalvalenz für jedes Element gibt, und bestimmte diese unter der Annahme, dass der Sauerstoff zweiwertig ist, aus den genannten Sauerstoffverbindungen, wonach diese Maximalvalenz von der als nullten Gruppe bezeichneten Heliumreihe regelmässig bis zur Eisengruppe von Null bis acht ansteigt. Eine konstante Valenz existiert also nicht, sondern unter der Maximalvalenz konnte eine geringere Zahl von Wertigkeiten in Aktion

treten, und als eine besondere Regelmässigkeit hob sich noch das Bindungsvermögen gegenüber den einwertigen Elementen, Wasserstoff und Halogen, hervor. Eine Erweiterung dieses Gedankenkreises bedeutete 1902 die Theorie von Richard Abegg (1869—1910), der die Valenzbetätigung eines Elementes ganz allgemein von der Natur der sich mit ihm verbindenden anderen Elemente abhängig auffasste. Jedes Element sollte danach positive und negative Valenzen besitzen, deren Summe stets acht beträgt und wobei die Zahl der positiven Wertigkeiten eines Elementes seiner Gruppe des periodischen Systems entspricht.

Zweifellos lösten diese Beziehungen nicht restlos alle Fragen der Valenzlehre, aber sie reichten doch aus, um bei den meisten Verbindungen als genügend gut fundierte Leitprinzipien zu gelten. Nur bei denjenigen Körpern, die wir als Kristallwasserverbindungen, Komplexverbindungen oder Additionsverbindungen von Metallsalzen ableiten und deren Zahl von den neunziger Jahren an immer stärker anwuchs, lieferte die Valenzlehre kaum einen Einblick mehr in die Art ihrer Bildung. Für diesen Kreis von Verbindungen wurden die Ansichten massgebend, die A. Werner (geb. 1866) gestützt auf ein reiches, grösstenteils von ihm selbst geschaffenes Tatsachenmaterial aussprach (1893). Es ist auffällig, dass die Zahl der Atome oder Atomgruppen, welche an das als Zentrum dienende Atom gebunden sein können, bei den komplexen Verbindungen in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle sechs beträgt, und nur bei den verhältnismässig seltenen Beispielen, wo Bor, Stickstoff oder Kohlenstoff das Zentralatom ist, wird die Sechs nicht erreicht, und die Grenzzahl beträgt dann vier. Werner denkt sich das Zentralatom als materiellen Punkt, und die mit ihm verbundenen Atome oder Atomgruppen befinden sich auf einer darum beschriebenen Kugel; da hierbei der Raum beschränkt ist, kann auch nur eine bestimmte Zahl von Atomen darauf Platz finden, und diese Anzahl beträgt eben sechs oder vier, welche Grösse als die Koordinationszahl bezeichnet wird. Dass die Zahlen

sechs und vier eine grundsätzliche Rolle dabei spielen, hat seinen Grund in den räumlichen Verhältnissen, indem die Sechs einer oktaedrischen Anordnung, die Vier einer symmetrischen Lagerung in der Ebene entspricht. Die Koordinationszahl steht also in nächster Beziehung zu dem Raum, den die Atome einnehmen und hat mit der eigentlichen Valenz, die ausserdem ungeändert bestehen bleibt, nichts zu tun. Durch die speziellen Valenzkräfte können noch weiter Atome oder Atomgruppen gebunden werden, die aber nicht in der gleichen Zone liegen wie die Atome an den Koordinationsstellen, sondern ausserhalb in einer zweiten Zone.

Werner war mit Hilfe seiner Betrachtungen nicht nur befähigt, die zahlreichen von ihm und anderen gefundenen Metalladditionsverbindungen zu deuten, sondern es ist ohne Frage, dass die Klassifizierung der Komplexverbindungen auf dem Boden seiner Theorie eine allgemeine Lösung gefunden hat, woran die Tatsache nichts ändert, dass wie bei allen Systematisierungen auch seine Auffassung nicht ohne berechtigte Einsprüche geblieben ist. Sicherlich besteht die Wernersche Annahme von der Raumerfüllung der Atome zu Recht, und es ist ihm gelungen, der Stereochemie des Kohlenstoffs nach van 't Hoff und Le Bel eine Stereochemie der Metallverbindungen an die Seite zu stellen.

C. Entwicklung der Physikalischen Chemie.

So grossartig die Ergebnisse sind, welche die experimentelle Chemie auf dem Boden der angeführten Vorstellungen gewonnen hat, so ist es doch nicht zu verkennen, dass dieser gesamte Strom chemischer Arbeit nur eine bestimmte Seite der Probleme behandelt, welche zu der Chemie als der Lehre vom Stoffe gehören. Die bisher geschilderte Entwicklung vom Beginne des neunzehnten Jahrhunderts an beschränkt sich in erster Linie auf die Kenntnis derjenigen homogenen Gebilde, deren Zusammensetzung sich nach dem Gesetze von den konstanten und multiplen Proportionen deuten lässt. Da-

neben besitzen aber einen vollständig gleichberechtigten Platz noch die Komplexe, welche wie die Lösungen oder Kolloide nicht auf einfache chemische Formeln zurückgeführt werden können und deren Studium von nicht geringerer Bedeutung ist. Weiterhin muss die Lehre vom Stoffe nicht nur die Darstellung und die Eigenschaften der Körper behandeln, sondern auch die allgemeinen Gesetze auffinden, nach denen sich stoffliche Veränderungen vollziehen, und schliesslich wird noch die Frage nach der chemischen Kraft selbst, die Lehre von der Affinitätsmessung, ein besonderes Kapitel chemischer Wissenschaft bilden.

Zur Lösung aller dieser Aufgaben reichen rein chemische Methoden des Versuches und der Anschauung nicht aus, sondern hier wird die Zusammenfassung der stofflichen Beziehungen mit den Prinzipien der allgemeinen exakten Naturwissenschaft ein notwendiger Teil der chemischen Arbeit. Diese Gegenstände sind das Gebiet der physikalischen Chemie, und gerade wegen der verschiedenen Methoden der Bearbeitung und der daher häufigen Trennung der Persönlichkeiten der Forscher hat sich die physikalische Chemie manchmal nicht mit sondern neben der Chemie der „Verbindungsdarstellungen“ entwickelt, freilich nicht so, dass die gemeinschaftliche Abstammung vergessen worden wäre, und zahllose Fäden verknüpfen die verschiedenen Abteilungen der chemischen Forschung. Besonders die Leistungen der letzten Jahre haben den Zusammenhang aller Fragen wieder ganz klar in den Vordergrund gerückt.

Wie ausführlich (vgl. Seite 56ff.) dargelegt worden ist, hatte man sich zu Beginn des neunzehnten Jahrhunderts dahin geeinigt, als chemische Verbindungen diejenigen homogenen stofflichen Gebilde aus mindestens zwei Elementen anzusehen, welche unabhängig von der Art ihrer Darstellung oder ihres natürlichen Vorkommens immer nachweislich dieselbe chemische Zusammensetzung besitzen; damit waren die Lösungen, Legierungen und ähnliche homogene Systeme

als mechanische Gemische von den eigentlichen Verbindungen abgetrennt. Für die chemischen Verbindungen hatte die Gültigkeit des Gesetzes von den konstanten und multiplen Proportionen nachgewiesen werden können, und dann war umgekehrt die Konstatierung dieses Gesetzes als das Kennzeichen einer chemischen Verbindung angenommen worden. Dabei darf aber nicht vergessen werden, dass die Verbindungen, bei denen das Gesetz aufgefunden wurde, eine verhältnismässig einfache Zusammensetzung hatten, und dass man später die Geltung dieses Gesetzes voraussetzend die durch die Analyse gefundenen Gewichtszahlen der Elemente stets im Sinne der einfachen Multipla gedeutet hat. Wer ohne Kenntniss des Gesetzes heute komplizierte organische Verbindungen analysierte, würde aus den Analysenresultaten niemals die Formeln der Verbindungen im atomistischen Sinne eindeutig festzustellen in der Lage sein; denn die Analysenfehler können grösser werden als z. B. der Anwesenheit oder dem Fehlen eines oder auch mehrerer Atome Wasserstoff entspricht, und Bruchteile von Atomen wären eigentlich häufig auszurechnen. Man kann also nicht übersehen, dass im strengen Sinne die Absonderung der chemischen Verbindungen und der Lösungen wesentlich eine Sache der Definition ist, die zwar ungemein praktisch und nützlich aber doch gewissermassen willkürlich erscheint. Dieses Verhältnis wurde fast während des ganzen neunzehnten Jahrhunderts nicht beachtet, und es ist ein Verdienst von F. Wald und Wilhelm Ostwald (geb. 1853), den kritischen Blick der Chemiker erst wieder auf diese Tatsachen gelenkt zu haben.

Die Verkenennung dieser wahren Beziehungen zwischen Verbindungen und anderen homogenen Systemen ist um so auffälliger, als Berthollet bereits im ersten Jahrzehnt des neunzehnten Jahrhunderts sein Prinzip von der chemischen Massenwirkung ausgesprochen hatte, das er unter anderem auch an Lösungen und Gemischen zu erweisen versuchte. Schon vorher wurde auseinander gesetzt, welcher Art die

Gründe waren, welche die Bertholletschen Lehren nicht hatten zur allgemeinen Geltung kommen lassen; doch ist es immerhin wunderbar, dass die Bertholletschen Ansichten trotz gelegentlicher Erwähnung und Betonung ihrer Wichtigkeit bei vereinzeltten Experimentaluntersuchungen so vollständig in Vergessenheit geraten konnten, dass sie etwa sechzig Jahre später nochmals entdeckt werden mussten. Oder vielleicht ist diese Erfahrung doch nicht so wunderbar, sondern in der Entwicklung der chemischen Wissenschaft begründet. Gewiss erscheint, dass die Beschränkung der Chemiker wesentlich auf die Untersuchung der typischen Verbindungen nicht nur dieses Gebiet gewaltig gefördert, sondern auch ganz allgemein das Verständnis für chemische Probleme erst zur vollen Wirksamkeit gebracht hat, während eine Zersplitterung der Arbeit über alle Teile der Chemie zunächst die notwendige Vertiefung der Kenntnisse wahrscheinlich gehemmt hätte. Erst als das Studium der chemischen Verbindungen selbst eine gewisse Abrundung erhalten hatte, konnte die Untersuchung erfolgreich weiter ausgedehnt werden.

Die Neubelebung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung ging aus 1867 von C. M. Guldberg (1836—1902) und P. Waage (1833—1900), welche den etwas unklaren Bertholletschen Ausdruck der chemischen Masse vermieden und den Satz formulierten, dass die chemische Wirkung eines Stoffes proportional seiner aktiven Masse d. h. der in der Raumeinheit enthaltenen Anzahl seiner Molekeln ist. Berthollet hatte sich über den Gültigkeitsbereich seines Gesetzes getäuscht, indem er danach geglaubt hatte, dass überhaupt keine reinen chemischen Verbindungen möglich sind, während in Wirklichkeit die Zersetzungstendenz unzähliger Verbindungen so klein ist, dass sie unterhalb der Grenzen der Messbarkeit bleibt. Guldberg und Waage vermieden diesen Fehler und suchten zur Bestätigung des Gesetzes vielmehr Fälle, wo die Massenwirkung unwiderleglich einzusehen war. In diesem Prinzip liegt bekanntlich die Lehre enthalten, dass die che-

mischen Reaktionen umkehrbar sind und zu einem Endgleichgewicht führen müssen. Als Fall eines solchen gut untersuchten chemischen Gleichgewichts aber war das bereits 1863 von M. Berthelot (vgl. S. 112) studierte Reaktionsergebnis der Esterbildung anzuführen, während die wichtigen Gleichgewichtszustände zwischen Säuren, Basen und Salzen in wässriger Lösung erst 1869 nach J. Thomsen (1826—1909) und 1876 nach Ostwald die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bestätigten. Einen sehr wichtigen Beitrag zur Kenntnis dieser Beziehungen bildete die Untersuchung von J. H. Jølliet (1875) über die Verteilung von Salzsäure zwischen verschiedenen Alkaloiden in alkoholischer Lösung, und als ein geeignetes Muster für die Geltung der Gleichgewichtslehre konnte von Guldberg und Waage auch die Umsetzung zwischen Baryumsulfat und Natriumkarbonat herangezogen werden, wo die unlöslichen Salze zur Anwendung des Satzes dienten, dass die aktive Masse eines festen Stoffes konstant ist. Für die Umkehrbarkeit der chemischen Prozesse lieferten schliesslich auch die thermischen Dissoziationen gasförmiger Verbindungen ausgezeichnete Beweise, und der Begriff der thermischen Dissoziation war bereits in den fünfziger Jahren von H. St. Claire Deville entwickelt worden.

Mit dem Massenwirkungsgesetze erscheint insofern eine neue Methodik in der chemischen Forschung, als hier eine exakte mathematische Formulierung chemischer Vorgänge möglich wird. Die Berechnung der Konstanten des chemischen Gleichgewichts entspricht einer mathematischen Feststellung, und die gleiche mathematische Behandlung tritt hervor, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit als der Differentialquotient der umgesetzten Stoffmenge zur Umsetzungszeit den Konzentrationen proportional gesetzt wird. Für die Richtigkeit der hieraus sich ableitenden Gleichungen lagen Experimentalergebnisse vor, so die Untersuchung der Zuckerinversion von Wilhelmy 1850 (vgl. auch Loewenthal und

Lenssen 1852) und die Prüfung der Esterverseifung durch Berthelot 1863. An der Gültigkeit der mathematischen Ansätze war kein Zweifel, und einen erheblichen Fortschritt bedeutete es, als 1866 Harcourt und Esson durch ihre Arbeiten die Erkenntnis begründeten, dass, wenn zwischen den vorhandenen Stoffen mehrere verschiedene Reaktionen möglich sind, eine jede Reaktion unabhängig von den anderen den Konzentrationen entsprechend verläuft. Während bis dahin die Darstellung einer chemischen Verbindung und die Gewinnung der grössten Ausbeute das hauptsächliche Ziel des Studiums chemischer Vorgänge gewesen war, tritt jetzt die Lehre vom Ablaufe der chemischen Prozesse, die chemische Kinetik, in die Erscheinung wissenschaftlicher Arbeit ein. Für die Behandlung der Reaktionsgeschwindigkeit ist die Einteilung nach der Zahl der reagierenden Molekeln in monomolekulare, bimolekulare usw. Reaktionen durch van't Hoff 1884 von massgebendem Einfluss geworden.

Im Laufe der Zeit wurden noch andere Betrachtungen über die Reaktionsgeschwindigkeit sehr wesentlich. Der Umstand, dass in chemischen Systemen die Reaktionsgeschwindigkeit ganz ausserordentlich klein sein kann, ist von Bedeutung für die Existenz sehr vieler chemischer Verbindungen. Da nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie jedes System demjenigen Zustande zustrebt, wo seine freie Energie ein Minimum ist, so muss die Mehrzahl aller organischen Stoffe von selbst zerfallen. Trotzdem ist eine grosse Menge von ihnen sehr beständig und lässt keine Zersetzung erkennen, weil die Zerfallsgeschwindigkeit so gering ist, dass ihre Wirkung erst nach Jahrhunderten oder Jahrtausenden sichtbar werden würde. Andererseits beweisen die unzähligen Zersetzungen (Verharzungen, Verkohlungen, Verfärbungen) organischer Verbindungen, die besonders bei gesteigerten Temperaturen von selbst erfolgen, die Instabilität dieser Körper. In diesem Zusammenhange können auch die allotropen Modifikationen von Elementen oder polymorphen For-

men von Verbindungen erwähnt werden, die sich häufig trotz geeigneter äusserer Bedingungen nicht in einander umwandeln, weil die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering ist. Instabil sind schliesslich noch die Stoffe oder Systeme von Stoffen, welche Explosionen oder Entflammungen ergeben, wenn durch eine Steigerung der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird. Von grossem Werte wurde weiterhin die Tatsache, dass sehr häufig ganz kleine Zusätze von Fremdstoffen die Reaktionsgeschwindigkeit ungemein erhöhen, so dass Vorgänge die sonst praktisch gar nicht oder nur in geringem Maße verlaufen, erst dadurch tatsächliche Wichtigkeit erlangen. Hierher gehören auch die Wirkungen der Enzyme, welche die Reaktionsgeschwindigkeiten im Organismus regeln (Katalyse; Berzelius 1836, Ostwald 1901, Georg Bredig).

Die Erkenntnis von der Umkehrbarkeit der chemischen Vorgänge war aber noch von ungemein viel grösserer Wichtigkeit. War es festgestellt, dass chemische Reaktionen reversible Prozesse sind, so liessen sich darauf die Gleichungen anwenden, welche nach dem ersten und zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie für reversible Vorgänge überhaupt gelten. Eine chemische Umsetzung wurde damit zu einer Arbeitsleistung, und es musste möglich sein, auf thermischer Grundlage eine chemische Gleichgewichtslehre zu entwickeln, welche infolge ihrer mathematischen Behandlung den exaktesten Teil der chemischen Reaktionslehre bildete. Nachdem bereits 1869 gleichzeitig Loschmidt und A. Horstmann (geb. 1842) die Erscheinungen der Gasdissoziation und 1873 letzterer auch andere Gleichgewichte thermodynamisch erfolgreich darzustellen versucht hatten, gab W. Gibbs (1839—1904) in klassischer Form 1874 bis 1878 eine Thermodynamik der chemischen Gleichgewichte, in welcher ganz unbekannte Gesichtspunkte dem Kreise der chemischen Interessen zugeführt wurden. Eine völlig neue Art der Chemie erscheint in der Phasenregel von Gibbs, welche die Gleichgewichtsbedingungen zwischen

der Zahl der chemischen Bestandteile, ihren homogenen Schichten (Phasen) und den äusseren Bedingungen (Druck und Temperatur) regelt. van 't Hoff stellte 1884 die Gleichung auf, welche den Zusammenhang der Gleichgewichtskonstanten mit der Reaktionswärme wiedergibt, und die allgemeinste Beziehung fassen wir in dem Satze von H. Le Chatelier (geb. 1850) zusammen (1885), wonach jede Aenderung der Bedingungen das Gleichgewicht in einer Richtung verschiebt, durch welche die Bedingung selbst entgegengesetzt beeinflusst wird.

Zum wiederholten Male haben wir hier eben den Namen von Jakob Heinrich van 't Hoff (1852—1911) angetroffen, der als einer der Begründer der physikalischen Chemie einen sehr grossen Einfluss auf die Ausbildung der allgemeinen chemischen Ansichten in dem letzten Viertel des neunzehnten Jahrhunderts ausgeübt hat. War es ihm schon in ganz jungen Jahren vergönnt, die Wissenschaft der Stereochemie zu begründen, so hat ihm seine spätere Lebensarbeit in der Aufstellung der Theorie der Lösungen, in seinem Anteile an der Entwicklung der chemischen Mechanik und Thermodynamik noch weitere gewaltige Erfolge gebracht. Eine wirkungsvolle Persönlichkeit war dieser Holländer mit seinem geistreichen Kopfe, den Freuden des Lebens keineswegs abhold und doch unaufhörlich beschäftigt mit den schwierigsten Fragen chemischer Wissenschaft. Mit wundervoller Klarheit und Einfachheit sprach er seine Ideen aus, die immer so eindringlich und selbstverständlich erschienen, dass sie bald nach ihrem Bekanntwerden allgemeine Aufnahme fanden. Unermüdlich erschien van 't Hoff auch als Experimentator, und seine physikalisch-chemischen Untersuchungen über die Umwandlungstemperaturen und die ozeanischen Salzablagerungen sind klassische Beispiele experimenteller Forscherarbeit.

Noch von anderen Seiten her hatten sich Beziehungen zwischen Wärmelehre und Chemie geknüpft. Dass der Ablauf chemischer Reaktionen mit Wärmetönungen zusammenhängt, gehört natürlich zu den elementarsten Erfahrungen

chemischer Arbeit, und die Mitte des neunzehnten Jahrhunderts hatte mancherlei präzise Kenntnisse über die thermischen Begleiterscheinungen chemischer Vorgänge gebracht. Als eines der wichtigsten Ergebnisse allgemeiner Art ist dabei das Gesetz von G. H. Hess (1802—1856) hervorzuheben (1840), der die Tatsache feststellte, dass die bei einer Reaktion entwickelte gesamte Wärmemenge unabhängig ist von dem Wege, auf dem die Reaktion sich abspielt, dass also die Wärmetönung nur durch den Anfangs- und Endzustand der in Betracht kommenden Stoffe bestimmt ist. Dieses Ergebnis ist heute als ein einfacher Spezialfall des Gesetzes von der Erhaltung der Energie selbstverständlich, war aber damals eine völlig unerwartete Beziehung und konnte vielmehr später bei der Begründung der Energielehre dieser als willkommene Stütze dienen. Weitere Beobachtungen von Hess haben zu einem Resultate geführt, das jetzt als eine notwendige Folgerung der elektrolytischen Dissoziationstheorie erscheint, zu seiner Zeit aber ganz originell war und der modernen Auffassung vorgearbeitet hat: das ist der Satz von der Thermoneutralität, wonach verdünnte wässrige Lösungen sich ohne Wärmetönung mischen.

Bei der Untersuchung von Wärmetönungen chemischer Reaktionen hatte man Prozesse kennen gelernt, bei deren Ablauf Erwärmungen auftraten, und andere, welche nur unter Zufuhr von Wärme ermöglicht werden konnten. Danach waren die chemischen Reaktionen in endotherme und exotherme eingeteilt worden, und diese Wärmeverhältnisse erschienen überhaupt von grosser Bedeutung für das Zustandekommen chemischer Vorgänge. Besonders von J. Thomsen und M. Berthelot wurde ein grosses Material zusammengetragen, das die thermischen Aequivalente chemischer Reaktionen enthielt und eine ungemein wichtige Ergänzung der stofflichen Umwandlungen darstellte. Dabei fiel es sowohl Thomsen als auch Berthelot auf, dass mit Vorliebe diejenigen Verbindungen gebildet wurden, bei deren Entstehung eine möglichst grosse Erwär-

mung stattfand, und am nachdrücklichsten von Berthelot wurde der Versuch gemacht, diese Beobachtung zum allgemeinen Grundsatz der chemischen Verbindungsfähigkeit auszugestalten.

Marcelin Berthelot (1827—1907) tritt uns in den letzten Jahrzehnten des neunzehnten Jahrhunderts als die genialste Persönlichkeit unter den französischen Chemikern entgegen. Eben wurde er hier als einer der Begründer der Thermochemie gerühmt, nachdem schon vorher sein Anteil an der experimentellen Entwicklung der chemischen Mechanik hervorgehoben worden ist. In ganz grundlegender Weise hat er auch an dem Emporblühen der organischen Chemie mitgearbeitet, und in erster Reihe sind dabei seine Darstellungen einfacher Stoffe, wie z. B. des Methans, des Methylalkohols, der Ameisensäure auf anorganischer Grundlage zu nennen, durch welche die Synthese der meisten komplizierten organischen Verbindungen erst möglich wurde; seine „Chimie organique fondée sur la synthèse“ ist also ein klassisches Werk unserer Wissenschaft. Seine Spezialuntersuchungen umfassen wohl alle Fragen, die mit der Chemie im Zusammenhang stehen; die Zahl der von ihm publizierten Untersuchungen geht in die Tausend, und wenn sich darunter natürlich auch mancherlei Flüchtigkeiten befinden, so bleibt die Summe seiner Leistungen doch eine gewaltige und riesige Lebensarbeit. Seine Grösse lag weniger in der vollendeten Exaktheit der Beobachtung und der einwandfreien Deutung seiner Versuche als vielmehr in der Genialität, mit der er wichtige Probleme aufzuspüren und durch prägnante Versuche festzulegen verstand.

Mit aller Geschicklichkeit und der ganzen Wucht seiner wissenschaftlichen Stellung suchte Berthelot 1867 den Satz zum Mittelpunkt der chemischen Affinitätslehre zu machen, dass jede chemische Umsetzung zur Entstehung derjenigen Stoffe Veranlassung gibt, welche die grösste Wärmemenge entwickeln. Diese Lehre wollte er als das „troisième principe“ dem ersten und zweiten Hauptsatze der mecha-

nischen Wärmetheorie an die Seite stellen, und durch viele Jahre blieb er bemüht, das zur Belegung dieses Prinzips nötige Tatsachenmaterial herbeizuschaffen und zu vervollständigen. Bei genauerer Betrachtung sieht man, dass die Berthelotsche Auffassung eine Spezialisierung der Affinitätsvorstellung ist, welche bereits am Ende des achtzehnten Jahrhunderts von Torbern Bergman gegeben wurde: Beim Zusammentreffen der Stoffe sollte durch eine dabei wirksam werdende Kraftäusserung eine Reaktion veranlasst werden, und diese sollte eindeutig bis zum völligen Verbrauch der reagierenden Bestandteile andauern. Ohne weiteres ist klar, dass diese Anschauung nicht geeignet sein kann, das Wesen der chemischen Umsetzungen darzustellen, denn es ist ja gerade als das Charakteristische des chemischen Betriebes erkannt worden, dass bei der Einwirkung verschiedener Stoffe Gleichgewichtszustände entstehen; es ist sehr eigenartig, dass Berthelot, welcher das erste Beispiel eines chemischen Gleichgewichtes genau studiert hat, bei seinem Versuch der Begründung einer Affinitätslehre zu einer Vorstellung gelangte, deren Basis mit den Tatsachen sowohl als auch, wie bald von Horstmann, H. Helmholtz (1821—1894) und Boltzmann hervorgehoben wurde, mit den allgemeinen Lehren der Energiesätze in Widerspruch steht.

War die Berthelotsche Idee von der maximalen Wärmeentwicklung also zweifellos kein Mass der chemischen Verwandtschaft, so musste natürlich nach einem anderen gesucht werden. Nicht fern lag es, in der Geschwindigkeit, mit welcher Stoffe beim Zusammentreffen miteinander sich vereinigen, dieses Mass der Affinität zu erblicken; aber dieser Standpunkt musste sofort aufgegeben werden, denn die Geschwindigkeit eines chemischen Umsatzes ist keineswegs eine Materialkonstante, sondern von sehr vielen Variablen abhängig, wie der Gegenwart eines Lösungsmittels oder verunreinigender Zusätze, der Temperatur, des Lichtes und anderes mehr. Mit Erfolg konnte eine Messung der chemischen Affinität nur angebahnt werden, wenn man die allgemeinsten

Grundlagen naturwissenschaftlicher Veränderungen zum Ausgangspunkte wählte, und das konnte nur die Energielehre sein. Nach dem zweiten Hauptsatze verlaufen alle Vorgänge freiwillig derart, dass die freie Energie ein Minimum wird, und darauf fussend führte van't Hoff 1884 als Mass der chemischen Affinität die maximale äussere Arbeit ein, welche bei einer chemischen Umsetzung gewonnen werden kann. Dieses Affinitätsmass hat sich nicht nur formal bewährt, sondern es lieferte gleichzeitig auch die Möglichkeit und den Grund einer Methodik, die chemische Affinität wirklich zu messen; diese Ansätze wurden mit Erfolg nach den verschiedensten Richtungen ausgebaut, und so gelangte die Affinitätslehre zu einer Entwicklung, wie es dem messenden Stande unserer gesamten Wissenschaft entspricht.

Die Verknüpfung der chemischen Affinität mit der freien Energie lieferte auch einen tieferen Einblick in die Beziehungen zwischen Affinität und Wärme, welche Berthelot zu erkennen angestrebt hatte. Denn wenn auch sein *troisième principe* als allgemeine Grundlage einer Affinitätsmessung unbrauchbar war, das blieb natürlich bestehen, dass sehr viele Reaktionen derart verlaufen, dass sich dabei diejenigen Stoffe bilden, welche mit der grössten Wärmeentwicklung verbunden sind. Freilich hatte man noch weiter gefunden, dass das Eintreffen dieser Fälle um so seltener wird, je höher die Versuchstemperatur liegt. Klar wurden alle diese Verhältnisse durch die Gleichung, welche Helmholtz aufgestellt hatte, indem er den ersten und zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie verband und so eine einfache Funktion zwischen freier Energie und Wärmeentwicklung gab. Aus der Helmholtzschen Gleichung folgte nämlich, dass beim absoluten Nullpunkte freie Energie und Wärmetönung identisch werden, und dass also bei -273° das Berthelotsche Prinzip und die einwandfreie Affinitätsdefinition von van't Hoff zusammenfallen. So lange wir uns nicht zu weit von der absoluten Temperatur entfernt haben, wie bei Zimmertemperatur, werden daher häufig die Bedingungen noch so liegen, dass die

Unterschiede zwischen Wärmeentwicklung und freier Energie gering sind, und das Berthelotsche Prinzip wird vielfach zutreffen. Je weiter die Temperatur steigt, desto geringer wird die Wahrscheinlichkeit, dass die Unterschiede klein bleiben, und desto zahlreicher werden natürlich auch die Abweichungen der Reaktionen von dem Verlaufe, der nach dem troisième principe zu erwarten sein sollte. Beim absoluten Nullpunkte treffen sich die Kurven der Wärmeentwicklung und der freien Energie, während sie bei allen anderen Temperaturen divergieren. Die Tatsache nun, dass das Berthelotsche Prinzip noch bei mässigen Temperaturen sehr oft zutrifft, führte Walter Nernst (geb. 1864) 1906 zu einer genialen Idee. Würden sich die beiden Kurven kreuzen, dann würde eine Gültigkeit des Berthelotschen Satzes bei gesteigerten Temperaturen schnell unmöglich werden; die Erfahrung aber, dass er in wesentlichem Umfange gilt, deutete Nernst vielmehr in dem Sinne, dass die beiden Kurven sich tangieren, und dass es daher gelingen muss, aus dem Verlauf der Wärmeentwicklungskurve unter gewissen Voraussetzungen auch den Kurvenzug der freien Energie und damit der Affinität zu berechnen. Nernst war in der Lage, sein Theorem durch den Versuch in widestem Umfange bestätigen zu können und damit den dritten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie aufzustellen, dessen Ziel Berthelot einst vor Augen geschwebt hatte. Dadurch, dass es schliesslich gelungen ist, den Nernstschen Wärmesatz aus der Theorie der Elementarquanten (vgl. S. 117) abzuleiten, wurde dieses Ergebnis der chemischen Affinitätslehre und der Thermodynamik in das Gesamtgebäude der modernen Energetik vollständig eingefügt.

Für die Kenntnis des Wärmeinhaltes chemischer Verbindungen war auch die Entwicklung von hoher Bedeutung, welche sich an das Gesetz von Dulong und Petit knüpfte. Nachdem durch diese gezeigt worden war, dass die Atomwärme fester Elemente nahezu konstant ist, konnten Franz Neumann 1831 und H. V. Regnault (1810—1878) 1840

dieses Gesetz durch die Feststellung erweitern, dass auch die Produkte aus Molekelgewicht und spezifischer Wärme, die Molekularwärmen, analog zusammengesetzter Verbindungen denselben Wert haben; ihren Abschluss fanden zunächst diese Untersuchungen durch den 1864 von H. Kopp geführten Nachweis, dass man die Molekularwärme einer Verbindung berechnen kann, wenn man die der Verbindungsformel entsprechenden Atomwärmen addiert. — Das Gesetz von Dulong und Petit war aber nur ein Annäherungsgesetz gewesen; die im allgemeinen für Zimmertemperatur gemachten Angaben der Atomwärmen erscheinen nicht wirklich konstant, sondern schwanken in ziemlicher Breite um einen Mittelwert herum und als besonders auffällige Tatsache stand fest, dass Elemente mit kleinem Atomgewicht viel zu geringe Werte aufweisen. Der Grund für diese Abweichungen musste in der Beobachtung gesehen werden, dass die spezifischen Wärmen von der Temperatur abhängen und zwar derart, dass sie mit steigender Temperatur wachsen. Dass das Gesetz von Dulong und Petit also nicht streng erfüllt ist, liegt daran, dass die Zimmertemperatur für die verschiedenen Elemente eine keineswegs vergleichbare Temperatur ist und eine wirkliche Konstanz also gar nicht erwartet werden kann; im Gegenteil, es ist sehr auffällig, dass trotz der Willkürlichkeit der Temperatúrauswahl doch die Annäherung an die Konstanz so überaus erheblich ist. Die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen besonders bei tiefen Temperaturen wurde von Einstein (1907), Nernst (1911) und Debye (1913) mit grundlegenden Vorstellungen über das Wesen der Aufnahme von Energie durch Materie verbunden. Während sich die Annahme von der atomistischen Struktur des Stoffes seit langem vollständig eingebürgert hatte, erschien das andere Substrat naturwissenschaftlicher Beobachtung, die Energie, als ein Kontinuum, eine Auffassung, die aber bei der mathematischen Ableitung gewisser physikalischer Gesetzmässigkeiten, wie etwa der Strahlungsgesetze, versagte. Daher nahmen M. Planck

1900 und Einstein 1907 an, dass auch die Energie Diskontinuitäten beim Zusammentreffen mit der Materie zeigt; die Theorie wurde entwickelt, dass die Energie von den Atomen nur in bestimmten Elementarquanten aufgenommen werden kann, und zwar soll die Grösse dieser Elementarquanten der Zahl der Atomschwingungen entsprechen. Aus dieser Annahme liess sich auch der Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen berechnen, und es ergab sich das wichtige Resultat, dass die spezifischen Wärmen beim absoluten Nullpunkte verschwinden müssen, ein Ergebnis, das hauptsächlich Nernst durch glänzende Experimentaluntersuchungen wirklich bestätigte.

Die Annahme von Atomschwingungen, von denen eben die Rede gewesen ist, entspricht der allgemeinen kinetischen Vorstellung vom Wesen des Stoffes. Nach dem Vorgange von Bernoulli (1740) war durch Waterston, Krönig, Clausius, Maxwell und Boltzmann besonders in den Jahren von 1845 an die kinetische Theorie der Gase aufgebaut worden, welche die Annahme machte, dass die Gasmolekeln vollkommen elastische, sich nicht anziehende Kugeln sind, die durch die Wärme bewegt nach den Gesetzen des Stosses aufeinander wirken; derart liessen sich nicht nur alle Gasgesetze ableiten, sondern auch die Avogadrosche Regel konnte in dieser Weise begründet werden, wodurch die kinetische Molekulartheorie in nächste Beziehung zur Chemie trat. Ebenso stand die vorhin erwähnte thermodynamische Behandlung der Gasgleichgewichte gemäss dem zweiten Hauptsatze mit der kinetischen Vorstellung in Beziehung, indem die chemischen Reaktionen so verlaufen, dass nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung die molekulare Unordnung vermehrt wird. Die kinetische Theorie erhöhte durch ihre Betrachtungen über die spezifischen Wärmen der Gase unsere Kenntnis über die Zahl der Atome in der Molekel, und die aus chemischen Gründen erforderte Einatomigkeit des Quecksilberdampfes wurde 1876 von Kundt und Warburg durch die Messung der spezifischen Wärmen

exakt bewiesen. Ebenso liessen sich die bekannten Abweichungen, welche die Gase bei hohen Drucken und tiefen Temperaturen von den einfachen Gasgesetzen zeigen, durch die kinetische Gastheorie darstellen, und es ist das grosse Verdienst von van der Waals 1881 nicht nur die Zustandsgleichung der Gase für abnorme Verhältnisse aufgestellt, sondern auch dargetan zu haben, dass die unter diesen Umständen zu berücksichtigenden Anziehungen der Molekeln es ermöglichen, seine Gleichung auf den Zustand der Flüssigkeiten auszudehnen; dadurch war nunmehr eine Methode gegeben, auch über das Molekelgewicht von Flüssigkeiten Kenntniss zu gewinnen. Man hat später noch andere Eigenschaften von Flüssigkeiten wie die Oberflächenspannung zu Molekelgewichtsbestimmungen heranzuziehen gelernt. Schliesslich hat bereits Boltzmann 1871 versucht, die kinetische Theorie auf den festen Zustand zu übertragen, und in der Tat ist es ihm gelungen, die annähernde Konstanz des Gesetzes von Dulong und Petit auf diesem Wege plausibel zu machen; die genauere Ableitung wurde, wie erwähnt, erst durchführbar, als die Lehre von den Elementarquanten der Energie aufgekomen war.

Zweifellos erscheint der Aggregatzustand der Gase als diejenige stoffliche Formart, welche theoretisch am besten durchgearbeitet ist, und daher war es von sehr grosser Bedeutung, nachzuweisen, dass die für den Gaszustand gültigen Gesetze sich auch auf die Lösungen übertragen lassen. Diese Erkenntnis war von um so grösserer Wichtigkeit, als gerade in gelöster Form die Stoffe am besten zu chemischen Umsetzungen fähig sind und durch eine begründete Theorie des gelösten Zustandes der alte Satz *corpora non agunt nisi soluta* seine wissenschaftliche Basis finden konnte. Um die Anwendbarkeit der Gasgesetze für gelöste Stoffe zeigen zu können, musste ein Analogon des Gasdruckes gefunden werden, und diese Analogie beruht nach van't Hoff (1886) in dem osmotischen Drucke, den gelöste Stoffe ausüben. Die Messung des osmotischen Druckes war mit Hilfe der

von M. Traube 1867 konstruierten halbdurchlässigen Membranen bereits 1877 von Wilhelm Pfeffer ausgeführt worden, und van't Hoffs hervorragende Leistung bestand darin, dass er aus den Angaben dieser Messungen ableiten konnte, dass die Gasgesetze für den osmotischen Druck gelten, und dass der osmotische Druck eines gelösten Stoffes ebenso gross ist, wie er sein würde, wenn der gelöste Stoff als Gas den gleichen Raum erfüllte. Mit diesem Nachweis war sehr viel erreicht. Einerseits war es nun möglich, die für die Bestimmung der Molekelgewichte notwendige Lehre von Avogadro auf die gelösten Stoffe zu übertragen und so Molekelgewichte in Lösungen einwandfrei zu bestimmen; die vorher nach empirischen Ergebnissen dazu benutzten Methoden, die Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen gegenüber dem Lösungsmittel zu messen (Raoult 1884, Beckmann), fanden jetzt ihre theoretische Begründung. Andererseits konnten aber nun auch alle Ableitungen über die chemische Mechanik von Gasreaktionen auf Lösungen übertragen werden, und damit war wieder ein riesiges Gebiet chemischer Reaktionen der exakten Behandlung zugänglich geworden. Durch die Einführung des Begriffes der festen Lösungen (van't Hoff 1890) schliesslich wurde das Geltungsbereich der Lösungsgesetze noch erheblich erweitert.

Bei den Molekelgewichtsbestimmungen gelöster Stoffe war zwischen den nach der Analyse berechneten einfachsten Formeln und den direkt gefundenen Werten eine Diskrepanz aufgetreten, sobald es sich um die wässerigen Lösungen von Säuren, Basen und Salzen handelte, indem die nach den Methoden des osmotischen Druckes bestimmten Molekelgewichte zu klein ausfielen. Dieser Widerspruch fand in der elektrolytischen Dissoziationstheorie, deren vollendeter Ausdruck von Svante Arrhenius (geb. 1859) 1887 gegeben wurde, seine Klärung, und die Annahme, dass die den elektrischen Strom in Lösung leitenden Stoffe, die

Elektrolyte, mehr oder minder in die freien Ionen zerfallen sind, ist eine der wertvollsten und fruchtbarsten Vorstellungen geworden, mit denen die moderne Chemie arbeitet. Jetzt erst wurde die Bedeutung der Gesetze zusammengefasst, welche von Faraday 1833, J. W. Hittorf (1824—1914) 1853 und Kohlrausch 1885 über die stofflichen Veränderungen beim Stromdurchgang durch Lösungen gefunden worden waren, jetzt erst gelang es, die grosse Reaktionsfähigkeit der Salze, Säuren und Basen dem Verständnis näher zu bringen. Ostwald vor allem lehrte die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die freien Ionen, und durch die Lehre vom Löslichkeitsprodukte konnten die quantitativen Beziehungen der Fällungsreaktionen genau wiedergegeben werden. Die Darstellung der Ionisationsverhältnisse von organischen Säuren und Basen brachte die Kenntnis der für jede Verbindung charakteristischen spezifischen Affinitätsgrösse (Ostwald 1888), durch welche eine zahlenmässige Vergleichung der Säuren- und Basenwirkungen ermöglicht wurde. Weiterhin konnte Nernst 1889 durch die Auffassung, dass jedes Metall beim Eintauchen in eine Lösung die Tendenz äussert, Ionen auszusenden, eine vollständige Theorie der galvanischen Elemente entwickeln, welche nicht nur die bekannten Eigenschaften der galvanischen Ketten veranschaulicht, sondern auch grundlegende Erweiterungen unserer Kenntnisse gebracht hat.

Die Ionen sind die elektrisch geladenen Atome oder Atomgruppen, welche sich als selbständige Bestandteile in den Lösungen der Elektrolyte befinden. Die Ladungen der Ionen zeigen nun, wie aus physikalischen und chemischen Erfahrungen hervorgeht, insofern ein besonderes Verhalten, als die Grösse dieser Ladungen immer einem konstanten Werte oder einem einfachen Multiplum entspricht. Bereits 1881 hatte Helmholtz auf diese Tatsache hingewiesen, welche vollkommen an die atomistische Struktur der Materie erinnert, wo auch immer nur eine bestimmte Menge oder ein einfaches Vielfaches in Reaktion treten kann; später ist

diese Einheit der elektrischen Ionenladung experimentell festgestellt worden, und zwischen diesem Werte und anderen elektrischen Erscheinungen zeigte sich ein sehr naher Zusammenhang. Die beim Durchgange von Elektrizität durch ganz verdünnte Gase entstehenden von der Kathode ausgehenden Strahlen sind aus sehr kleinen Teilchen zusammengesetzt, deren elektrische Ladung genau so gross ist, als das bei der Ionisation gefundene Quantum. Dieselben Einheiten, die man Elektronen genannt hat, finden sich auch wieder in den Teilchen, welche die Bildung der Spektren bewirken, und in allen Fällen ist das experimentell gemessene Verhältnis von Elektrizitätsladung zur Masse konstant. Hieraus lässt sich die Masse des Elektrons berechnen, und sie ergibt sich zu etwa ein Zweitausendstel eines Wasserstoffatoms. Da die Erscheinung der Kathodenstrahlen unabhängig ist von der stofflichen Natur der Elektroden und der Gase, so ist die Annahme naheliegend, dass sich die Elektronen aus allen verschiedenen Elementatomen bilden können, und dass umgekehrt alle Elementatome Elektronen enthalten. Zu einer gleichen Schlussfolgerung führt die Betrachtung der komplizierten Spektren der Elemente. Würde das glühende Quecksilberatom als Ganzes schwingen und Licht aussenden, so wären die Tausende von Linien unverständlich, welche im Quecksilberspektrum auftreten. Die Gegenwart der Elektronen aber, die nach dieser Auffassung im Atom vorhanden sind, erklärt in einfacher Weise die zahlreichen und mannigfachen Spektrallinien.

Diese Entwicklung bringt uns mitten hinein in eine Mechanik des Atoms und sucht auf experimentellem Wege die Frage nach dem Urelement zu lösen; denn die Richtigkeit unserer Auffassung vorausgesetzt, würde man in dem Elektron ein Grundprinzip der Materie sehen müssen. In der Tat haben sich auch gewisse Strahlungsregelmässigkeiten nachweisen lassen, welche darauf hindeuten, dass die Zahl der in einem Atom vorhandenen Elektronen dem Atomgewicht entsprechend ist, und mehrere geistvolle Hypothesen sind

bereits aufgestellt worden, um die Schwingungen der Elektronen in den Atomen zu veranschaulichen. Doch soll auch nicht verschwiegen werden, dass die Auffassung der Elektronen als der letzten Einheiten der Materie wiederum Schwierigkeiten begegnet, indem, so weit unsere experimentellen Erfahrungen gehen, die bisher beobachteten freien Elektronen sämtlich negativ elektrisch sind; die Frage nach der positiven Elektrizität ist daher noch unklar, und man ist jetzt wohl allgemein der Ansicht, dass die Atome aus einem grösseren positiven Stoffkern bestehen, dessen Ladung durch frei bewegliche Elektronen neutralisiert ist. Diese freien Elektronen könnten dann auch chemische Wirkungen äussern und besonders von Stark ist mit Erfolg der Versuch gemacht worden, gewisse Elektronenbetätigungen als Erscheinungen der Valenz darzustellen.

In diesem Zusammenhange können noch die wichtigen Untersuchungen von J. J. Thomson (1911) über die Feststellung neuer Molekeln durch Analyse des Spektrums von Kanalstrahlen erwähnt werden. Geht ein sehr dünnes Bündel solcher Strahlen durch ein elektrisches und ein zu diesem senkrechtes magnetisches Feld, so erleidet jedes Teilchen nach Massgabe seiner Geschwindigkeit v und dem Verhältnis von Ladung zur Masse $e:m$ eine bestimmte Ablenkung von seiner ursprünglichen Richtung, deren Grösse photographisch gemessen werden kann. Die Spuren der Teilchen von gleichem $e:m$ und verschiedenem v liegen auf einer Parabel und, da e bestimmbar ist, so ist auch m bekannt. Diese Methode lieferte den Nachweis, dass das Neon der Atmosphäre aus zwei Gasen besteht, von denen das eigentliche Neon das Atomgewicht 19,9 und sein Begleiter das Atomgewicht 22,1 besitzt. Schliesslich hat Thomson noch die merkwürdige Tatsache beobachtet, dass aus allen Metallen ein Gas vom Molekelgewicht drei entsteht, welches vielleicht die dreiatomige Wasserstoffmolekel H_3 darstellt. Die Bildung dieses Gases aus den verschiedensten Metallen würde auch wieder ein experimenteller Beweis für die Existenz eines Urelementes sein.

Kehren wir zu der Theorie der Lösungen zurück, die uns zur Elektrochemie und den allgemeinen Fortschritten der Lehre von der strahlenden Elektrizität geführt hat, so müssen wir sagen, dass diese Entwicklung so grossartig war, dass man eine ganze Zeit lang übersah, dass die rein physikalische Behandlung des Problems der gelösten Stoffe nicht ausreichend ist. Wohl hatte van 't Hoff in vorsichtiger Weise angegeben, dass die von ihm beobachteten Gesetzmässigkeiten nur für „verdünnte Lösungen“ gelten, ebenso wie auch die einfachen Gasgesetze streng nur für die idealen Gase zutreffen; in der Praxis hatte man jedoch auf diesen Vorbehalt im allgemeinen nur wenig Rücksicht genommen. Aber je mehr das Beobachtungsmaterial über die Eigenschaften der Lösungen wuchs, desto deutlicher wurde es, dass die einfachen physikalischen Annahmen der osmotischen Theorie der Lösungen und der elektrolytischen Dissoziationstheorie nicht genügen, um die quantitativen Verhältnisse in den Lösungen restlos wiederzugeben; besonders zeigte es sich, dass mit dem Wachsen der Konzentration die Abweichungen immer grösser werden. Deuten diese Verhältnisse einerseits auf Erscheinungen, welche dem Motiv der van der Waalschen Gleichung nahe stehen, so ist es anderseits wohl eigentlich selbstverständlich, dass der Vorgang der Auflösung, der in so hervorragendem Maße von der stofflichen Natur des Lösungsmittels und des zu lösenden Körpers abhängt, auch eine chemische Seite haben muss, und dies wird noch klarer, wenn wir berücksichtigen, dass der Vorgang der Auflösung fast stets mit Eigenschaftsänderungen verbunden ist, die sich durch Addition aus den Eigenschaften der Komponenten nicht ohne weiteres berechnen lassen. Solche Abweichungen vom additiven Verhalten können aber als eine der wesentlichsten Aeusserungen chemischer Kräfte angesehen werden. Vor van't Hoff hatte man auch in der Tat die Lösungen immer in irgend einer Weise als chemische Verbindungen betrachtet, über deren spezielle Form man allerdings nicht im klaren war, da für die Lösungen das Gesetz von den konstanten und

multiplen Proportionen nicht zur Anwendung kommen konnte. Immerhin hatte sich besonders nach dem Bekanntwerden der Gesetze von der thermischen Dissoziation für die wässerigen Lösungen eine Hydrattheorie ausgebildet, welche die Annahme von einer oder einigen bestimmten Verbindungen („Hydraten“) von Lösungsmittel und gelöstem Stoffe machte; die wechselnde Zusammensetzung konnte durch Dissoziationsgleichgewichte erklärt werden. Der Nachweis solcher bestimmter Hydrate sollte durch Unstetigkeiten in den Eigenschaftskurven der Lösungen bewiesen werden, doch ist zu sagen, dass deren Beweiskraft wohl recht unsicher ist. Der Gedanke der Hydrattheorie ist aber jedenfalls richtig. Die bei unendlich verdünnten Lösungen physikalische Verteilung des gelösten Stoffes durch das Lösungsmittel muss besonders für konzentriertere Lösungen durch Verbindungen von Lösungsmittel und gelöstem Stoffe ergänzt werden, und es bleibt der Zukunft vorbehalten, diese Ergänzung durch geeignete Messungsverfahren der experimentellen Prüfung zugänglich zu machen; die ersten exakten Bestimmungen von Ionenhydraten liegen wohl bereits in Versuchen über Ionenbeweglichkeiten vor.

Eine von der Theorie der eigentlichen Lösungen ganz getrennte Entwicklung nahm die Lehre von den kolloidalen Lösungen. Graham hatte bereits 1862 nachgewiesen, dass die gewöhnlichen klaren Lösungen die Fähigkeit besitzen, samt den gelösten Stoffen durch poröse Membranen zu diffundieren, während Substanzen wie Leim oder Kieselsäure, welche mit Wasser getrübbte Flüssigkeiten ergeben, keine oder doch nur eine ganz geringe Diffusion zeigen. Graham hatte nach dieser Verschiedenheit die Stoffe in diffundierende Kristalloide und nicht diffundierende Kolloide geschieden, wobei ihn noch weiter der Gedanke leitete, dass die in typischer Lösung befindlichen Substanzen nach dem Abdunsten des Lösungsmittels kristallisiert zurückbleiben, während die Kolloide amorphe Massen bilden. Das genauere Studium hat gelehrt, dass die kolloidalen Lö-

sungen zwischen den typischen Lösungen und vom Lösungsmittel suspendierten Niederschlägen stehen, und dass es sich hier um Gebilde handelt, welche entweder sehr grosse Molekeln oder ganz feine Suspensionen darstellen. Je nach der Grösse der kleinsten Teilchen werden die verschiedenen kolloidalen Lösungen in ihrem Verhalten etwas wechselnd bald den typischen Lösungen und bald den Suspensionen mehr ähneln. Sehr leicht geneigt zur Bildung kolloidaler Lösungen sind natürlich in erster Linie diejenigen Stoffe, welche eine sehr komplizierte chemische Zusammensetzung haben, so dass die Analyse bereits zu Formeln führt, denen ein recht grosses Molekelgewicht entsprechen muss wie beispielsweise die Eiweisskörper. Unter geeigneten Bedingungen können wohl aber auch alle anderen Stoffe in kolloidale Lösung übergehen, indem man die Substanzen entweder mechanisch, elektrisch (Bredig 1898) oder sonstwie so fein wie möglich in einem Lösungsmittel verteilt oder indem man sie in einem Medium unter Umständen entstehen lässt, bei denen sie statt sich in kristallinischer Form abzuscheiden in feinen Teilchen suspendiert in der Lösung schweben bleiben. Es ist wichtig, dass vielleicht infolge der Reibung dieser Teilchen mit dem Lösungsmittel die in kolloidaler Lösung befindlichen Partikeln elektrische und zwar meist negative Ladungen besitzen, und darauf beruht es, dass man die Kolloide im festen Zustande ausflocken kann, wenn man sie durch den elektrischen Strom an die Elektroden führen lässt (Quincke 1861, Helmholtz 1879, Picton und Linder 1897, Coehn 1897 usw.) oder durch den Zusatz eines entgegengesetzt elektrischen Kolloids (Picton und Linder 1897, W. Biltz 1904) oder Ions neutralisiert und abscheidet. Dabei findet eine gegenseitige Adsorption statt, und diese Adsorptionsfähigkeit bildet die allgemeine Grundlage für zahlreiche Kolloidreaktionen, die im Gegensatz zu den eigentlichen chemischen, nach stöchiometrischen Verhältnissen verlaufenden Umsetzungen als Adsorptionsreaktionen bezeichnet werden und für deren Verlauf sich nach den Konzentrationen im ausgeflockten Kol-

loid und in der Lösung auch bestimmte allgemeine Gesetze angeben lassen (van Bemmelen 1888, 1900); die Kenntnis dieser Vorgänge ist deswegen von ganz besonderer Wichtigkeit, weil die Eiweißstoffe und ähnliche für den Organismus wesentliche Materialien zu den Kolloiden gehören und bei ihren lebenswichtigen Reaktionen denselben Gesetzmässigkeiten folgen. Die Abscheidung der Kolloide kann auch noch auf anderem Wege, durch Erwärmung oder durch Eintrocknung, erfolgen, und unter allen Umständen erhält man die Kolloide als starre aber unkristallisierte amorphe Gebilde, die wohl kaum jemals völlig einheitlich sind; meist enthalten sie Wasser und die zu ihrer Ausflockung benutzten Mittel in wechselnden Mengen. Daher sind Eigenschaften und chemische Zusammensetzung nicht eindeutig sondern verschieden, und ein rohes Bild von einem festen Kolloid gewinnt man, wenn man dasselbe mit einer Wabenstruktur vergleicht, deren Wände aus fester Substanz bestehen, während die Hohlräume das Wasser und die aufgenommenen Stoffe enthalten. Die durch diese Struktur bedingte grosse Oberfläche ist der Grund für die erhebliche Reaktionsfähigkeit der Kolloide: durch allmählichen Weggang des absorbierten Wassers oder durch Schrumpfung des Wabensystems treten langsam Veränderungen in den Eigenschaften des Kolloids auf, wie verminderte Löslichkeit und geringeres Reaktionsvermögen, was man als die Erscheinung des Alterns bezeichnet.

Von grösster Wichtigkeit sind eine Reihe optischer Erscheinungen geworden, welche man an kolloidalen Lösungen beobachtet hat. Wie schon erwähnt, sind alle kolloidalen Lösungen mehr oder weniger trüb, doch ist es nicht möglich, in einer kolloidalen Lösung ohne Hilfsmittel einzelne diskrete Partikeln zu sehen; dazu sind die Kolloidteilchen doch noch zu klein. Aber beim Blick durch eine Schicht der kolloidalen Lösung wird durch die grosse Zahl der Kolloidmolekelen der Eindruck eines trüben Mediums hervorgerufen. Eine genauere optische Untersuchung klärt noch weiter über die Natur der

trübenden Ursache auf. Geht ein intensiver Lichtstrahl durch eine kolloidale Lösung, so sieht man die Summe der kolloidalen Teilchen ebenso, wie man die Staubteilchen in der Luft an dem Gange eines Sonnenstrahles verfolgen kann (Tyndall 1869). Diese Prüfungsmethode hat neuerdings eine erweiterte Anwendungsmöglichkeit durch das Ultramikroskop von Siedentopf und Zsigmondy (1903) und Kardioidultramikroskop gefunden, bei denen gleichzeitig geeignete Beleuchtung und Vergrößerung benutzt werden. Mit diesen Instrumenten gelingt es in vielen Fällen, die einzelnen Teilchen der kolloid gelösten Substanzen direkt zu erkennen, und dabei ergaben sich ungemein wichtige und grundlegende Resultate. Hauptsächlich von The Svedberg (1910) wurde der Nachweis erbracht, dass diese in kolloidalen Lösungen vorhandenen Partikeln dem Boyle-Mariotteschen und dem Gay-Lussacschen Gesetz gehorchen, sich also wie Gasmolekeln oder wie die Molekeln typisch gelöster Stoffe verhalten. Perrin (1908) hat nachgewiesen, dass die Teilchen einer in einer Flüssigkeit suspendierten Substanz sich in der Weise absetzen, dass die Dichte von unten nach oben gemäss dem gleichen Gesetze abnimmt, wie die Dichte unserer atmosphärischen Luft. Aus alledem ist zu schliessen, dass bei der ultramikroskopischen Betrachtung suspendierter Teilchen Stoffmengen zur Messung kommen, welche den Dimensionen der Molekeln entsprechen.

Perrin beobachtete unter dem Ultramikroskop eine Gummigutti- und Mastixsuspension und konnte durch direkte Auszählung in einer bestimmten Schichthöhe die Anzahl der einzelnen Partikeln feststellen. Da das Gesetz der Veränderung der Teilchenzahl in den verschiedenen Schichthöhen bekannt ist, so folgt daraus die Gesamtzahl der einzelnen Teilchen für die ganze Suspension. Ist weiterhin das Gewicht der suspendierten Gummiguttmasse gegeben, so liefert die Division dieses Gewichtes durch die Teilchenzahl die Grenze der Teilbarkeit des Stoffes. Die Beobachtungen führen zu

dem Resultat, dass pro Mol Substanz $70 \cdot 10^{22}$ Teilchen entstehen, und zwar ist diese Zahl unabhängig von der Natur des Stoffes und der Grösse der Partikeln.

Man kann unter dem Ultramikroskop auch die Bewegung einer einzelnen suspendierten Partikel messend verfolgen. Aus der kinetischen Energie dieser Bewegungen und der bei jeder Suspension vorhandenen Diffusion ist auch wiederum die Zahl der einzelnen Teilchen pro Mol zu berechnen und ergibt sich zu etwa $68 \cdot 10^{22}$.

Dieser hier mehrfach zitierte Wert ist deswegen von besonderer Bedeutung, weil man aus der kinetischen Theorie der Gase schon seit langem (Loschmidt, W. Thomson 1865, van der Waals) die Anzahl Molekeln in einem Mole Gas berechnet hatte und das Resultat auch immer dieselbe Grösse 60 bis $70 \cdot 10^{22}$ lieferte. Weiterhin war nach der elektrischen Ladung von Luftionen (J. J. Thomson 1898), der Dispersion des Lichtes (Rayleigh 1900), der Strahlungstheorie (Planck 1906) und verschiedenen anderen physikalischen Eigenschaften mit Erfolg der Versuch gemacht worden, diese Molekelanzahl ebenfalls abzuleiten, und stets hatte das Ergebnis zu demselben Zahlenwerte geführt. Es ist wohl kein Zweifel daran möglich, dass diese Uebereinstimmung nur in dem Sinne gedeutet werden kann, dass die für die ursprünglich rein hypothetischen Molekeln der Gase berechneten Dimensionen denjenigen Bedingungen entsprechen, unter denen die Materie existenzfähig wird. Für die reale Existenz der Molekeln spricht schliesslich noch die Beobachtung der Brownschen Bewegung (1827), worunter man die Erscheinung versteht, dass sehr kleine, in einer Flüssigkeit suspendierte Partikeln eigentümlich vibrierende Bewegungen ausführen. Besonders durch die experimentellen Untersuchungen von Gouy (1888) und die theoretischen Betrachtungen von Einstein (1905) und von Smoluchowski (1908) ist der Nachweis geführt worden, dass diese Bewegungen unmittelbar durch die Wärme-

bewegung der Molekeln bewirkt werden. In der Brownschen Bewegung liegt demnach die Möglichkeit vor, einen Einblick in die direkte gemeinsame Wirkung einer endlichen Zahl von Molekeln zu gewinnen, und 1907 konnte Ehrenhaft noch zeigen, dass die Brownsche Bewegung auch bei Gasen vorkommt. 1914 wies R. Lorenz die Gültigkeit der Gasgesetze an Rauchteilchen nach.

Nachdem diese ungeahnten Erfolge unsere Einsicht in das strukturelle Wesen der Materie auf einen ganz neuen Grad des Verständnisses gebracht hatten, war es der jüngsten Zeit vergönnt, auch der Existenz der Atome einen realen experimentellen Hintergrund zu geben. Bei der Betrachtung der Aggregatzustände lassen sich der gasförmige und flüssige Zustand als isotrope Formarten dem kristallisierten Zustande gegenüberstellen, der anisotrop ist, bei dem sich also Einwirkungen physikalischer und chemischer Art nach verschiedenen Richtungen auch verschieden fortpflanzen. Während man die Gleichartigkeit der isotropen Zustände durch eine ungeordnete Lagerung der kleinsten Teilchen erklärt, führte man allgemein die Anisotropie der Kristalle auf eine regelmässige Lagerung der kleinsten Teilchen zurück, eine Auffassung, die um so wahrscheinlicher war, als man nach geometrischen Prinzipien aus bestimmten Anordnungen von Punktsystemen die zur Klassifizierung der Kristalle dienenden Systeme oder Abteilungen herzuleiten vermochte (Frankenheim 1835, Bravais 1850, Jordan (1868), Sohnke 1876, Fedorow 1890). Welche stofflichen Substrate aber die den so angenommenen Raumgittern entsprechenden Eckpunkte bildeten, war zunächst völlig ungewiss. Ein Versuch, etwa durch eine gewöhnliche photographische Aufnahme eines Kristalles seine Struktur zu erkennen, musste als aussichtslos erscheinen, da die Lichtwellen im Verhältnis zu den hier in Betracht kommenden materiellen Dimensionen viel zu grob sind. Es war eine glänzende Idee von M. Laue (1912), die Erforschung der Kristallstruktur durch photographische Abbildung mittels der kurzwelligen

Röntgenstrahlen vorzunehmen. Dabei ergab sich, zunächst wenigstens für einige Elemente und einfache Verbindungen, nicht nur die Darstellung des regelmässigen Raumgitters, sondern es gelang auch, die Grössenmaße der Raumgitterpunkte derart festzustellen. Diese ergaben sich als die Atome, ein Resultat, das auch mit theoretischen Vorstellungen aus der Wärmelehre und Optik in Uebereinstimmung steht, und ein Kristall ist danach zu definieren als ein homogener Körper, der aus den Atomen so aufgebaut ist, dass ihre ruhend gedachten Schwerpunkte ein aus einer Anzahl ineinander gestellter kongruenter Raumgitter bestehendes regelmässiges Punktsystem bilden (P. Groth 1906, 1914).

Von Interesse für die Mannigfaltigkeit stofflicher Gebilde ist es, dass die Anisotropie nicht auf den starren Zustand beschränkt ist. Seit den siebziger Jahren sind auch Substanzen aufgefunden worden, welche anisotrop erscheinen und dennoch tropfbar flüssig sind (O. Lehmann 1877). Diese Anisotropie der „kristallinen Flüssigkeiten“ äussert sich vor allem in optischer Beziehung, da sie doppeltbrechend sind und im polarisierten Lichte charakteristische Interferenzbilder liefern. Die von Vorländer (1908) hervorgehobene Tatsache, dass nur organische Verbindungen mit langgestreckten Konstitutionsformeln kristallinische Flüssigkeiten bilden, macht die Annahme wahrscheinlich, dass in ihnen „Schwärme von Molekeln“ mit orientierten Lagerungen entstehen, durch welche die Anisotropie ihre Erklärung finden kann (E. Bose 1909).

Zu der nahen Verknüpfung, welche sich zwischen physikalischen und chemischen Theorien und Methoden besonders in den letzten beiden Jahrzehnten ausgebildet hat, wirkte die Entwicklung des jüngsten Zweiges unserer Wissenschaft in hervorragender Weise mit, die Entdeckung der Radioaktivität, welche weit über die Kreise der Fachgenossen hinaus das grösste Aufsehen erregte, und welche berufen zu sein scheint, über die grundlegenden Vorstellungen von dem Wesen des Stoffes ganz neue Aufschlüsse zu geben.

Im Jahre 1896 fand H. Becquerel, dass Uran und Uransalze Strahlen aussenden, deren wesentlichste Eigenschaften darin bestehen, durch lichtdichte Stoffe hindurch zu gehen, Luft elektrisch leitend zu machen, auf die photographische Platte zu wirken und Fluoreszenz zu erregen. 1898 wiesen P. Curie (1859—1906) und G. C. Schmidt ähnliche Eigenschaften bei Thoriumverbindungen nach, und bald darauf beobachtete das Ehepaar Curie, dass gewisse natürliche Uranerze die Fähigkeit zur Strahlung in weit höherem Maße besaßen, als das Uran selbst. Es gelang ihnen, durch einen vielfach wiederholten Umkristallisationsprozess aus den Erzen geringe Salzmenngen eines dem Baryum nahe verwandten scheinenden Elementes herzustellen, das die Strahlungsfähigkeit in ganz ausgezeichnete Weise zeigte und von ihnen Radium (1898) genannt wurde. Daran schloss sich die Entdeckung ähnlich wirkender Stoffe, des Poloniums (Curie 1898, Marckwald 1902), des Aktiniums (Debierne 1898, Giesel 1902), des Radiobleis (K. A. Hofmann 1902), des Radiothors (Hahn 1905), des Ioniums (Boltwood 1907, Marckwald, Hahn). Besonders wichtig ist noch die von den Curies gemachte Feststellung, dass alle Radiumpräparate dauernd Wärme entwickeln und zwar etwa hundert Kalorien pro Gramm und Stunde. Das allergrösste Aufsehen erregte 1903 die Angabe (Ramsay und Soddy, E. Rutherford, geb. 1871), dass aus Radiumsalzen Helium entsteht, dessen Bildung spektralanalytisch mit vollster Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

Die von den radioaktiven Substanzen ausgesandten Strahlen lassen sich wesentlich in drei Arten einteilen:

Die α -Strahlen zeigen ein nur geringes Durchdringungsvermögen; sie bestehen aus positiv geladenen Teilchen, die eine sehr grosse Geschwindigkeit besitzen und hauptsächlich die Ionisation der Luft bewirken. Sie sind durch elektrische und magnetische Felder ablenkbar.

Die β -Strahlen sind negativ elektrisch geladen und mit den Kathodenstrahlen identisch; sie bestehen aus Elek-

tronen, besitzen ein grösseres Durchdringungsvermögen als die α -Strahlen und haben eine Geschwindigkeit, welche bis zu der des Lichtes ansteigen kann.

Die γ -Strahlen sind elektromagnetische Schwingungen, äusserst stark durchdringend und entsprechen in ihren Eigenschaften den Röntgenstrahlen.

Ausserdem kennt man noch δ -Strahlen, welche relativ langsam bewegte negative Massenteilchen sind.

Gegenstände, welche einige Zeit neben Radiumpräparaten liegen, werden selbst temporär radioaktiv, was als die Erscheinung der „induzierten Radioaktivität“ bezeichnet wird.

Radioaktive Stoffe behalten ihre Radioaktivität nicht dauernd bei. Durch chemische Massnahmen ist es z. B. möglich, aus dem Uran einen Bestandteil, Uran X genannt, abzutrennen, der die gesamte β -Strahlung des ursprünglichen Metalles enthält. Nach einiger Zeit, etwa einem Jahre, hat das Uran seine anfängliche β -Strahlung wieder erlangt, während das Uran X seine β -Strahlung vollständig verloren hat. Ebenso ist bekannt, dass das Polonium seine Aktivität allmählich vermindert und zuletzt verliert. Diese in mannigfacher Weise bei den verschiedenen radioaktiven Stoffen sich abspielenden Veränderungen, die Erscheinung der induzierten Radioaktivität und die Entstehung des Heliums haben Rutherford zu seiner Desaggregationstheorie geführt:

Die Atome der radioaktiven Substanzen sind danach nicht unbegrenzt beständig, sondern in der Zeiteinheit zerfällt ein bestimmter Bruchteil unter Aussendung korpuskularer Strahlen in neue Atome mit neuen Eigenschaften; auch die neuen Atome können wieder radioaktiv und unbeständig sein, so dass sie noch weiter zerfallen, bis schliesslich ein inaktives beständiges Element zurückbleibt. Diesem Atomzerfall entspricht die erwähnte erhebliche Wärmeentwicklung. Die Zeit, in der eine radioaktive Substanz um die Hälfte ihrer Wirksamkeit abnimmt, heisst ihre Halbwertsperiode oder mittlere Lebensdauer und ist für jeden radioaktiven Stoff eine charakteristische Kon-

stante. Ihr Wert beträgt beim Uran etwa sechshundert Millionen Jahre, beim Radium dreizehnhundert Jahre, während er bei anderen radioaktiven Produkten nur nach Tagen oder Bruchteilen von Sekunden zählt. Daher werden manche radioaktive Elemente nur so langsame Veränderungen aufweisen, dass sie scheinbar konstante Wirksamkeit zeigen; in anderen Fällen aber wird die Veränderung leicht direkt zu beobachten sein. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist im Gegensatz zu den typischen chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten, bei denen die Atome erhalten bleiben, unabhängig von allen äusseren Beziehungen.

Von höchster Wichtigkeit ist der Nachweis gewesen, dass die Teilchen der α -Strahlen mit zwei positiven Ladungen versehene Heliumatome sind, dass also die Bildung von Helium den radioaktiven Zerfall begleitet.

Die Erscheinung der induzierten Radioaktivität beruht darauf, dass das erste Zerfallsprodukt des Radiums ein gasförmiges Element vom Typus der Edelgase, die Radiumemanation, ist, aus der sich ein fester aktiver Niederschlag, bestehend aus Radium A, B und C, überall da absetzt, wohin die Emanation gelangt ist.

Alle diese Entdeckungen sind dazu geeignet, unsere gesamten Auffassungen über die Elemente und die Atome vollständig zu verändern. Die Atome der Radioelemente können unter Abgabe von Heliumatomen oder von Elektronen in neue Atome übergehen, deren Gesamtheit natürlich auch wieder neue Elemente liefern muss. So wird die Transmutation der Elemente, die Sehnsucht des alchemistischen Zeitalters, zur Wirklichkeit, freilich in einem ganz anderen Sinne, wie man es damals gedacht und erhofft hatte. Man kann Familien von Elementen zusammenfassen, deren Glieder von selbst auseinander entstehen, ohne dass wir durch eine Veränderung der äusseren Bedingungen darauf einen Einfluss ausüben können. Heute unterscheidet man im allgemeinen die Uranreihe, zu der das Radium gehört, die Thorium- und die Aktiniumreihe, innerhalb deren

sich unter Strahlung verschiedene radioaktive Elemente bilden und zersetzen, bis schliesslich in allen Fällen wahrscheinlich Blei als inaktives und daher beständiges Endprodukt übrig bleibt.

Ist dies aber der Fall, so ergibt sich für das Atomgewicht des Bleis eine überaus wichtige und bedeutungsvolle Beziehung (K. Fajans, 1912). Das Bleiendglied der Reihe entsteht nach dieser Auffassung dadurch, dass es sich aus den Anfangsgliedern durch wiederholte Aussendung von α -Strahlen, d. h. Heliumatomen, bildet. Das Uranblei restiert nach Abgabe von acht Heliumatomen, und sein Atomgewicht muss also gleich dem Atomgewicht des Urans 238,17 vermindert um 8 mal 4 (das Atomgewicht des Heliums), d. h. rund gleich 206 sein; das Thoriumblei, bei dessen Bildung sechs Heliumatome abgegeben werden, soll ein Atomgewicht haben, das gleich der Differenz des Thoriumatomgewichtes 232,4 und 6 mal 4, also gleich 208,4 ist. Eine analoge Rechnung lehrt, dass dem Aktiniumblei wahrscheinlich das Atomgewicht 207 zukommt. Das gewöhnliche Blei, das aus den verschiedenen Bleisorten besteht, besitzt nach den bisherigen Bestimmungen ein mittleres Atomgewicht von 207,1. Auf Veranlassung von Fajans haben Richards und Lembergt (1914) das Atomgewicht von Blei neu bestimmt, das aus praktisch Thorfreien Uranmineralien herrührte und ein Gemenge von viel Uranblei und wenig Aktiniumblei war; für dieses fanden sie in der Tat einen niedrigeren Atomgewichtswert, nämlich 206,59 und 206,57, und Hönigschmid (1915) scheint sogar reines Uranblei vom Atomgewicht 206,0 in den Händen gehabt zu haben. Dagegen fand Soddy im gleichen Jahre bei der Analyse von Thorit ein Blei, dessen Atomgewicht etwa 208,3 beträgt. Auch bei Thorium sind analoge Verhältnisse von Hönigschmid (1915) nachgewiesen worden. Diese Resultate zeigen, dass das Atomgewicht entgegen der bisherigen Anschauung nicht eindeutig die chemischen Eigenschaften eines Elementes bestimmt und dass die chemische Analyse nicht fein genug

ist, um die Mannigfaltigkeit der Elemente vollständig zu erforschen.

Für die Kenntnis der radioaktiven Elemente wird es schliesslich von Bedeutung, zu wissen, wie sie sich zu dem allgemeinen Klassifizierungsprinzip der Elemente, dem periodischen System, verhalten. Schien es zunächst unmöglich, etwa dreissig neue Grundsubstanzen dem Systeme einzufügen, so liessen sich doch bald einige Gesichtspunkte gewinnen, von denen aus die Einordnung der radioaktiven Elemente wohl erfolgen konnte. Diese Versuche zur Erweiterung des periodischen Systems sind 1912 von verschiedener Seite angestellt worden, am erfolgreichsten von Soddy und ganz besonders von Fajans, und haben etwa zu dem folgenden Ergebnis geführt. Bei radioaktiven Umwandlungen, die mit Aussendung von β -Strahlen verbunden sind, entsteht ein Produkt, das elektronegativer ist als die direkte Muttersubstanz; bei Umwandlungen, die mit Emission von α -Strahlen verknüpft sind, ist gerade das Umgekehrte der Fall. Bei α -Strahlenumwandlungen liefert der Prozess ein radioaktives Element in derselben Horizontalreihe des periodischen Systems wie das Mutterelement; das neue Produkt steht um zwei Vertikalreihen nach links verschoben. So erhält man z. B. aus dem Thorium in der vierten Gruppe das Mesothorium I in der zweiten. Bei β -Strahlenumwandlungen, bei denen nur Elektronen abgegeben werden und das Atomgewicht unverändert bleibt, tritt eine Verschiebung um eine Reihe nach rechts ein. Die Umwandlung der Emanationen in der nullten Gruppe führt unter α -Strahlung in die sechste Gruppe der nächst höheren Horizontalen, was der angegebenen Regel nur dann entspricht, wenn die achte Gruppe nicht mitgezählt wird. Bei Einreihung in das periodische System wird ein einzelner Platz von mehreren (bis sechs) radioaktiven Elementen eingenommen, die sich chemisch nicht trennen lassen, und eine solche Gruppe von Elementen wird von Fajans eine Plejade genannt, während Soddy die Elemente einer Plejade als isotopische Elemente bezeichnet.

Es kann nicht die Aufgabe des Historikers in der Chemie sein, vorauszusagen, in welcher Weise diese Lehren berufen sein werden, die Grundvorstellungen unserer Wissenschaft dauernd umzugestalten und wie die grundlegenden Definitionen für die allgemeinsten Einheiten der stofflichen Welt sich nach diesen Erfahrungen wandeln müssen. Hervorzuheben ist nur der merkwürdige Zustand, zu dem die Entwicklung unserer Wissenschaft geführt hat. Während einerseits in der jüngsten Zeit die verschiedensten Methoden die reale Existenz der ursprünglich rein hypothetischen Atome und Molekeln gezeigt haben, ist auf der anderen Seite der Begriff des chemischen Elementes ganz schwankend geworden. Auch das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes hat eine Einschränkung erfahren durch die Auffassung, dass Licht und Elektrizität auf die Existenz von Elektronen zurückzuführen sind. Da es verschiedene, auch rein chemische Vorgänge gibt, welche von Elektronenstrahlungen begleitet sind, so liegen hier Fälle vor, bei denen das Gewicht der Endprodukte kleiner als das der Ausgangsmaterialien sein muss; freilich liegt diese Gewichts-differenz weit unter der Grenze der Wägbarekeit und ist nur durch Rechnung zu schätzen (Fritz Haber 1910).

VI. Schlusswort.

Wohin wir also blicken, überall sehen wir, dass die chemische Forschung weit entfernt ist, an irgend einer Stelle zur Ruhe gekommen zu sein. Und das ist gewisslich gut, denn Ruhe ist der Tod, und nur der Kampf macht lebendig. Elemente und Atome, die stofflichen Grundlagen, von denen schon die alten Philosophen berichten, stehen noch heute im Mittelpunkt der chemischen Arbeit. Doch möge niemand daraus schliessen, dass die wissenschaftliche Tätigkeit nicht weiter führt, weil immer wieder die alten Begriffe Gegenstand der Untersuchung sind. Die Wissenschaft macht ihren Gang

nicht in der Form einer Linie, die sich in geradem Wege von dem Ausgangspunkte entfernt, aber auch nicht in einem Kreise, der wieder in sich zurückkehrt, sondern die Bahn der Wissenschaft gleicht einer Spirale, die jeden Punkt ihrer Entwicklung wieder schaut, aber stets von einer höheren Warte aus. Mag die Wahrheit über uns leuchten als ewig unerreichbares Ziel, der Drang zur Erkenntnis führt uns empor zu immer grösserer Klarheit.

Namen- und Stichwortverzeichnis.

- | | |
|--|---|
| <p> Abegg 102.
 Adsorption 125.
 Aegypter 6.
 Aequivalent 67, 84.
 Aequivalenz 57, 67.
 Affinität 35, 41, 44, 52, 112—115, 120.
 Affinitätstabellen 41, 52.
 Agricola 31.
 Albertus Magnus 19.
 Alchemie 5, 15 ff.
 Alexandrinische Schule 17.
 Allotropie 51, 75.
 Anaximander 9.
 Araber 17.
 Aristoteles 9, 11, 16.
 Arrhenius 119.
 Atome 8, 10 ff., 35, 57, 58 ff., 66,
 67, 69, 85, 121, 133.
 Atome, reale Existenz 129.
 Atomgewichte 59 ff., 63 ff., 64, 66, 84,
 85, 97, 98, 100, 134.
 Atommechanik 121, 122.
 Atomwärme 64, 115, 116.
 Atomzerfall 132.
 Avenzoar 18.
 Avicenna 18.
 Avogadro 61, 66, 85, 96, 117, 119.

 Baco 19.
 Baeyer 92, 94.
 Balard 70.
 Baxter 98. </p> | <p> Bayen 47.
 Becher 39.
 Beckmann 119.
 Becquerel 131.
 Beilstein 94.
 van Bemmelen 126.
 Benzolformel 92.
 Bergman 44 ff., 52, 53, 113.
 Bernoulli 117.
 Berthelot 107, 108, 111, 112 ff.,
 113, 114, 115.
 Berthollet 51 ff., 55, 56, 105, 106.
 Berzelius 60, 62 ff., 64, 65, 66,
 68, 69, 70, 74, 75, 77, 78, 80,
 81, 82, 83, 88, 98, 109.
 Biltz, W. 125.
 Bindungen, mehrfache 92.
 Black 42, 53.
 Bleiatomgewicht 134.
 Boe Sylvius 24, 30 ff.
 Boerhave 38.
 Boltwood 131.
 Boltzmann 113, 117, 118.
 Bose 130.
 Boullay 76.
 Boyle 33 ff., 40.
 Brand 38.
 Bravais 129.
 Bredig 109, 125.
 Brownsche Bewegung 128, 129.
 Bunsen 99 ff.
 Butlerow 92. </p> |
|--|---|

Cannizzaro 85, 86.
 Carlisle 69.
 Carus, Lukretius 11.
 Cavendish 42 ff.
 Chemie im Altertum 6 ff.
 Chemische Formeln 60.
 Chinesen 6, 47.
 Claire Deville 107.
 Claus 92.
 Clausius 117.
 Coehn 125.
 Couper 92.
 Courtois 70.
 Curie 131.

 Dalton 57 ff., 60, 61.
 Dampfdichte 65, 85, 96.
 Davy 67 ff., 69, 70.
 Debiegne 131.
 Debye 116.
 Demokritos 10.
 Desaggregationstheorie 132.
 Desmotropie 93.
 Dioskorides 12, 17.
 Dissoziation 96, 107, 109.
 —, elektrolytische 119.
 Döbereiner 98.
 Dualismus 69 ff., 81.
 Dulong 64, 85, 115, 116.
 Dulong-Petitsches Gesetz 64.
 115 ff., 118.
 Dumas 65, 66, 76, 78 ff., 80, 81,
 88.

 Ehrenhaft 129.
 Einstein 116, 117, 128.
 Elektrochemische Theorie 68, 69.
 Elektrolyte 120.
 Elektronen 95, 121, 122, 131.
 Elementarquanten 115, 117.
 Elemente, chemische 8 ff., 14 ff., 24,
 35, 51, 100, 133, 134.
 —, isotope 135.

Eller 41.
 Empedokles 9.
 Erlenmeyer 92.
 Esson 108.

 Fajans 134, 135.
 Faraday 66, 75, 120.
 Fedorow 129.
 Fischer, Emil 94.
 Flüssige Kristalle 130.
 Formeln, chemische 60.
 Fourcroy 51, 54.
 Frankenheim 129.
 Frankland 89, 90, 91.

 Galen 24.
 Gallilei 32.
 Gase 27, 28, 36, 43, 58, 61, 117, 118.
 Gay-Lussac 58, 61 ff., 63, 72, 76.
 Geber 18.
 Gemenge und Verbindungen 35, 55,
 104 ff.
 Geoffroy 41, 52.
 Gerhardt 82 ff., 83, 84, 85, 86.
 Gibbs 109.
 Giesel 131.
 Glauber 31.
 Gleichgewichte, chemische 52, 107.
 Gmelin 66, 74.
 Gouy 128.
 Graham 77, 124.
 Griechen 7 ff.
 Groth 130.
 Guericke 32.
 Guldberg 106, 107.

 Haber 136.
 Halbwertsperiode 132.
 Hahn 131.
 Hantzsch 93.
 Harcourt 108.
 Harnstoffsynthese 74, 75.
 Häuy 54.

- Helium aus Ra 131, 133.
 Hellot 42.
 Helmholtz 113, 114, 120, 125.
 Helmont 24, 27 ff.
 Hess 111.
 Hisinger 69.
 Hittorf 120.
 Hoenigschmid 134.
 van't Hoff 93, 108, 110 ff., 114,
 118, 119, 123.
 Hoffmann, Friedrich 41.
 Hofmann, A. W. 83.
 —, K. A. 131.
 Homberg 38.
 Homer 7.
 Homologe Reihen 86.
 Horstmann 109, 113.
 Humboldt 72, 79.
 Hydrattheorie 124.

 Iatrochemie 5, 21 ff.
 Jellet 107.
 Ionen 120.
 Jordan 129.
 Isomerie 75.
 Isomorphie 64.
 Isotope Elemente 135.
 Juden 6.

 Kanalstrahlen 122.
 Katalyse 109.
 Kathodenstrahlen 121, 131.
 Kauffmann 95.
 Kekulé 86, 87, 90 ff., 91, 92, 95,
 96, 97.
 Kepler 32.
 Kerntheorie 81.
 Kinetik, chemische 108.
 Kinetische Theorie 117 ff., 128.
 Kirchhoff 99.
 Klaproth 53 ff., 55.
 Kohlrausch 120.
 Kolbe 88, 89, 90 ff., 91.

 Kolloide 124 ff.
 Konstante Proportionen 58, 105.
 Konstanz des Gewichtes 50, 136.
 Konstitutionsformeln 91.
 Koordinationszahl 102.
 Kopp 86, 116.
 Korpuskuli 35.
 Kristalle 129, 130.
 —, flüssige 130.
 Kristalloide 124.
 Krönig 117.
 Kundt 117.
 Kunkel 38.

 Laar 93.
 Ladenburg 92, 93.
 Landolt 50.
 Laplace 48.
 Laue 129.
 Laurent 81, 82 ff., 83, 85, 86.
 Lavoisier 47 ff., 69, 77, 79.
 Le Bel 93.
 Lebensdauer von radioaktiven Ele-
 menten 132.
 Lebenskraft 29, 30, 76.
 Le Chatelier 110.
 Lehmann 130.
 Lambert 134.
 Lemery 38.
 Lenssen 108.
 Leukyppos 10.
 Libavius 26, 27, 28.
 Liebig 71 ff., 74, 75, 76, 78, 79.
 Linder 125.
 Löslichkeitsprodukt 120.
 Lösungen 118 ff., 123 ff.
 —, feste 119.
 —, kolloidale 124 ff.
 Löwenthal 107.
 Lomonossow 47.
 Lorenz, R. 129.
 Loschmidt 109, 128.
 Lullus, Raymundus 20.

- Macquer 42.
 Marggraf 42, 53.
 Marckwald 131.
 Massenwirkungsgesetz 52, 105, 106, 120.
 Maximalvalenz 101.
 Maxwell 117.
 Mayow 47.
 Medizinische Chemie, Zeitalter 21 ff.
 Mehrfache Bindungen 92.
 Meinecke 97.
 Mendelejeff 97, 100, 101.
 Metallverwandlung 13 ff.
 Metamerie 75.
 Meyer, L. 97, 100.
 —, V. 93.
 Mitscherlich 64.
 Moderne Chemie 32 ff.
 Molekel 61, 66, 67, 85, 125.
 —, reale Existenz 127 ff.
 Molekelgewicht 85, 118, 119.
 Molekularwärme 116.
 Monceau 42.
 Morveau 51, 52.
 Multiple Proportionen 58, 105.
 Murium 67.
 Nernst 115, 116, 117, 120.
 Nernstsches Theorem 115.
 Neumann, Caspar 41.
 —, Franz 115.
 Neutralitätsgesetz 57.
 Newlands 100.
 Nicholson 69.
 Osmotischer Druck 118, 119.
 Ostwald 105, 107, 109, 120.
 Oxydationstheorie 47 ff., 50.
 Palissy 31.
 Paracelsus 23 ff., 25, 26, 28, 29.
 Pasteur 93.
 Pebal 96.
 Periodisches System 100.
 — — und Radioelemente 135.
 Perrin 127.
 Petit 64, 85, 115, 116.
 Pettenkofer 98.
 Pfeffer 118.
 Phasenregel 109.
 Phlogistontheorie 38 ff.
 Phönizier 6.
 Physikalische Chemie 103 ff.
 Picton 125.
 Planck 116, 128.
 Plejade 135.
 Plinius 12, 17.
 Polymerie 75.
 Pope 93.
 Pott 41, 53.
 Priestley 43 ff., 49.
 Proportionen, konstante und multiple 58, 105.
 Proust 55, 56.
 Prout 97, 98.
 Pseudobasilus 20.
 Pseudogeber 18.
 Qualitative Chemie als Zeitalter 33 ff.
 Quantentheorie 117.
 Quantitative Chemie als Zeitalter 46 ff.
 Quincke 125.
 Radikaltheorie 76, 77, 81.
 Radioaktivität 130 ff.
 Radium 131.
 Ramsay 100, 131.
 Raoult 119.
 Rayleigh 100, 128.
 Reaktionen, monomolekulare usw. 108.
 Reaktionsgeschwindigkeit 107.
 Regnault 115.
 Reihen, homologe 86.
 Resttheorie 84.
 Rey 47.
 Richards 98, 134.
 Richter 57.

- Römer 11.
 Röntgenstrahlen 129, 132.
 Rutherford 50.
 Rutherford, E. 131, 132.

 Sättigungskapazität 89.
 Säuredefinition 78.
 Sauerstoffentdeckung 43, 46.
 Scheele 45 ff., 49, 67.
 Schiel 86.
 Schmidt, G. C. 131.
 Siedentopf 127.
 Smoluchowski 128.
 Soddy 131, 134, 135.
 Spektralanalyse 99, 121, 122.
 Stahl 39 ff., 41, 52.
 Stammkerne 81.
 Stark 122.
 Stas 98.
 Stein der Weisen 15 ff.
 Stereochemie 93, 103.
 Stickstoffentdeckung 50.
 Stöchiometrie 38, 57.
 Strukturformeln 91.
 Substitutionstheorie 78, 80 ff.
 Svedberg 127.
 Synthesen 93, 94.
 System, periodisches 100.

 Tachenius 30.
 Tautomerie 93.
 Teilbarkeit der Valenz 95.
 Thales 8.
 Theophrastos 11.
 Thermodynamik 109.
 Thermoneutralität 111.
 Thiele 95.
 Thomsen 107, 111.
 Thomson, J. J. 122, 128.
 —, Th. 58.
 —, W. 128.
 Toricelli 32.
 Transmutation der Elemente 14, 133.

 Triaden 98.
 Trismegistus 17.
 Troisième principe 112 ff.
 Traube, M. 119.
 Tyndall 127.
 Typentheorie 83, 84 ff., 86 ff.
 —, ältere 80.

 Ultramikroskop 127.
 Unitaristische Formeln 81.
 Urelement 121, 122.

 Valentinus, Basilius 14, 20.
 Valenz, Teilbarkeit 95.
 Valenzlehre 80, 89 ff., 90 ff., 94,
 95 ff., 100 ff., 122.
 Vauquelin 53, 54 ff., 55.
 Verbindungen und Gemenge 35,
 55, 104 ff.
 Verbindungsgewichte 66, 85.
 Verwandtschaftslehre siehe Affinität.
 Vinci, Leonardo da 47.
 Volumgesetz der Gase 61, 63.
 Vorländer 130.

 Waage 106, 107.
 van der Waals 118, 128.
 Wald 105.
 Waldensche Umkehrung 94.
 Warburg 117.
 Wasserstoffentdeckung 42.
 Waterston 117.
 Wedekind 93.
 Wenzel 57.
 Werner 93, 102, 103.
 Wertigkeit siehe Valenz.
 Wilhelmly 107.
 Williamson 84, 87.
 Wislicenus 93.
 Wöhler 71, 73, 74 ff., 75, 76.
 Wollaston 58.
 Wurtz 83.

 Zosimos 17.
 Zsigmondy 127.

14 DAY USE
RETURN TO DESK FROM WHICH BORROWED
LOAN DEPT.

This book is due on the last date stamped below, or
on the date to which renewed.

Renewed books are subject to immediate recall.

6 May '57 TS

REC'D LD

APR 22 1957

LD 21-100m-6,'56
(B9811s10)476

General Library
University of California
Berkeley

